



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Ciências

Aplicação de processos de oxidação na degradação de efluentes de lagares de azeite

Edite Maria Jerónimo Catalão

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Química Industrial

(2º ciclo de estudos)

Orientadores: Prof. Doutor Rogério Manuel dos Santos Simões

Profª Doutora Maria José Alvelos Pacheco

Covilhã, Junho de 2012

*“Eles não sabem que o sonho
é uma constante da vida
tão concreta e definida
como outra coisa qualquer,
como esta pedra cinzenta
em que me sento e descanso,
como este ribeiro manso
em serenos sobressaltos,
como estes pinheiros altos
que em verde e oiro se agitam,
como estas aves que gritam
em bebedeiras de azul.*

*Eles não sabem que o sonho
é vinho, é espuma, é fermento,
bichinho álcere e sedento,
de focinho pontiagudo,
que fossa através de tudo
num perpétuo movimento.*

*Eles não sabem que o sonho
é tela, é cor, é pincel,
base, fuste, capitel,
arco em ogiva, vitral,
pináculo de catedral,
contraponto, sinfonia,
máscara grega, magia,
que é retorta de alquimista,
mapa do mundo distante,
rosa-dos-ventos, Infante,
caravela quinhentista,
que é Cabo da Boa Esperança,
ouro, canela, marfim,
florete de espadachim,
bastidor, passo de dança,
Colombina e Arlequim,
passarola voadora,
pára-raios, locomotiva,
barco de proa festiva,
alto-forno, geradora,
cisão do átomo, radar,
ultra-som, televisão,
desembarque em foguetão
na superfície lunar.*

*Eles não sabem, nem sonham,
que o sonho comanda a vida.
Que sempre que um homem sonha
o mundo pula e avança
como bola colorida
entre as mãos de uma criança”.*

(António Gedeão)

Agradecimentos

Antes de mais, gostaria de agradecer à Universidade da Beira Interior, à Unidade de Materiais Têxteis e Papeleiros e ao Departamento de Química por terem disponibilizado as condições necessárias ao desenvolvimento deste trabalho experimental. Queria ainda agradecer à FCT e ao QREN, pelo financiamento que tornou possível a execução deste trabalho. Em particular, ao QREN, pelo projeto do Programa Operacional Regional do Centro 2007-2013 Centro-Mais Centro: Sistema de Apoio a Infra-estruturas Científicas e Tecnológicas -01-CT62-FEFER-002019, intitulado “Caracterização, valorização e tratamento integrado de efluentes agro-industriais”.

Gostaria, acima de tudo de agradecer a todos aqueles que me ajudaram e que sonharam tanto como eu:

- À Prof^a Doutora Maria José Pacheco e ao Prof. Doutor Rogério Simões, orientadores deste trabalho por toda a disponibilidade, apoio, atenção, ajuda (paciência para me aturar), por todos os ensinamentos e conselhos transmitidos ao longo destes anos.

- À Prof^a Doutora Ana Carreira Lopes pela disponibilidade, pela ajuda e por todos os conselhos prestados ao longo destes anos.

- Prof^a. Doutora Maria de Lurdes Franco Ciriaco por toda a ajuda e disponibilidade prestada.

- À minha “Xixa”, um agradecimento muito especial, por toda a ajuda, atenção, apoio, dedicação, amizade e carinho demonstrados durante cinco grandes anos.

- Aos amigos e colega de laboratório, Annabel Fernandes e Débora Silva, por toda a colaboração, ajuda amizade e companheirismo.

Por último, mas não menos importante, agradeço à minha mami. Sem ti nada disto seria possível. Agradeço do fundo do coração por todos os sacrifícios que fizeste para que este nosso sonho se tornasse realidade. Agradeço por todo o apoio, amor, carinho, dedicação, compreensão, ajuda e paciência que tiveste comigo ao longo destes anos. Sem ti nada disto seria possível. Sem ti eu não teria chegado onde cheguei. Muito obrigada mãe!

A todos os que me ajudaram nesta etapa da minha vida e na elaboração deste trabalho, o meu MUITO OBRIGADA!

Resumo

A produção de azeite é uma actividade importante no tecido económico de Portugal, existindo inúmeros lagares de azeite de pequena e média dimensão que utilizam, como tecnologias de processamento da azeitona, o método tradicional de prensagem e o método de centrifugação em contínuo, de três fases. Estes métodos têm como resíduo final um efluente fortemente corado, com uma elevada carência química de oxigénio (CQO) tipicamente acima de 100 g L^{-1} , com elevado teor em fenóis e poli-fenóis, também conhecido como águas ruças. Até recentemente, as águas ruças eram eliminadas por descarga em cursos de água, originando graves problemas ambientais nas províncias de concentração dos lagares de azeite (Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo), agravados pelo carácter sazonal da actividade olivícola.

A maior parte dos estudos efectuados sobre o tratamento de efluentes de lagares de azeite utilizam processos oxidativos. Neste contexto, o principal objectivo deste trabalho consistiu em avaliar o comportamento de diferentes processos oxidativos no tratamento deste tipo de efluentes. Para tal, realizaram-se dois tipos de estudos distintos: aplicação de processos oxidativos em separado e em série. Os processos oxidativos escolhidos foram a ozonização e a oxidação anódica, com um eléctrodo de BDD. Para eliminar inicialmente parte da carga orgânica, recorreu-se à electrocoagulação com ânodos consumíveis de ferro.

Em relação aos processos em separado, usando o efluente a pH natural, com a aplicação de ozonização conseguiram-se obter remoções de 31% de CQO e 52% de fenóis ao fim de noventa minutos de ensaio; o recurso à oxidação anódica permitiu a obtenção de resultados mais satisfatórios, tendo-se obtido remoções de 71% de CQO, 67% do teor de fenóis e 67% de DOC ao fim de oito horas de ensaio.

Após a optimização das condições de electrocoagulação, efectuaram-se tratamentos combinados, que permitiram obter melhores resultados. Esta combinação de processos permitiu obter remoções de CQO de 80%, de 67% de DOC e 89% de fenóis aquando da aplicação de uma electrocoagulação seguida de oxidação anódica; com a aplicação de uma electrocoagulação seguida de ozonização obtiveram-se remoções de 66% de CQO, 59% de fenóis e 40% de DOC.

Deste modo, pode concluir-se que a aplicação de processos oxidativos combinados é a técnica mais vantajosa para o tratamento de efluentes provenientes de lagares de azeite.

Palavras-chave - Ozonização; Oxidação Anódica; Electrocoagulação; Efluente de lagares de azeite.

Abstract

Olive oil production is an important activity in the Portuguese economy. There are many olive mills, either with large or small dimensions, which use the traditional technique of pressing and the continuous three stage centrifugation as the main technologies for processing the olives.

These methods have strongly colored wastewater as a final residue, which has high levels of chemical oxygen demand (COD), commonly above 100 g L^{-1} , as well as high phenols and poli-phenols concentration.

Until recently, the olive oil production wastewaters were discharged into natural watercourses, originating serious environmental damage near the areas where olive mills are more common (Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo), which is aggravated by the seasonal olive growing nature.

The most investigated treatment solutions for the olive oil wastewaters take in account oxidation processes. This is the main point on which this dissertation is going to focus, and the main objective is to investigate the best oxidating treatment for this kind of wastewater. To pursue this objective, two different types of experiments were tested: separated application of the oxidation processes and a combined method of those processes. As oxidative processes ozonation and anodic oxidation were chosen. To improve this study, it was decided to submit the effluent to an electrocoagulation, prior to the application of the oxidative techniques.

Concerning the separate application, COD removals of 31% and phenols removal of 52% were obtained in 90 minutes with ozonation; the anodic oxidation application had the most satisfactory results, as the COD has been removed by 71%, the phenols concentration and DOC have been removed by 67% have been achieved in eight hours. Both the experiments took place at effluent natural pH.

The combined method has permitted to obtain most effective results, and thus they turned out to be a very attractive option when it comes to solve the environmental damage that the olive oil production wastewaters represent.

The combined method have allowed COD, TOC and phenols removals of 80%, 67% and 89%, respectively, when electrocoagulation followed by anodic oxidation was applied; when the wastewater was submitted to electrocoagulation followed by ozonation, the COD removals chanced to over 66%, the phenols removal to 59% and the TOC removal to 40%.

Thus, these results lead to the conclusion that the application of combined methods is the most advantageous technique for the treatment of olive oil production wastewaters.

Keywords - Ozonation; Anodic oxidation; Electrocoagulation; Olive oil mill wastewaters.

Abreviaturas

A - Área (cm²)

Abs.- Absorvância

BDD - *Boron-doped diamond*. Diamante dopado com boro

CBO - Carência bioquímica de oxigénio (mg O₂ L⁻¹)

CBO₅ - CBO referente a teste de 5 dias (mg O₂ L⁻¹)

CQO - Carência química de oxigénio (mg O₂ L⁻¹)

DOC - *Dissolved organic carbon*. Carbono orgânico dissolvido (mg C L⁻¹)

EC - Electrocoagulação

ENH - Eléctrodo normal de hidrogénio

I - intensidade de corrente (A)

IC- Inorganic Carbon. Carbono inorgânico (mg C L⁻¹)

OA - Oxidação Anódica

OCDE - Organização para Cooperação do Desenvolvimento Económico

POA - Processos de oxidação avançados

SFA ou FAS - Sulfato ferroso amoniacal

TC - *Total carbon*. Carbono total (mg C L⁻¹)

TOC- *Total Organic Carbon*. Carbono Orgânico Total (mg C L⁻¹)

TSS - Sólidos suspensos totais

VSS - Sólidos suspensos voláteis

Índice

1.Introdução	1
2.Revisão Bibliográfica.....	3
2.1.Produção de Azeite	3
2.2.Caracterização dos efluentes líquidos dos lagares de azeite	5
2.3.Métodos utilizados para o tratamento de efluentes.....	7
2.4.Processos de Oxidação Avançados	11
2.4.1.Ozonização	13
2.4.2.Oxidação Anódica	14
2.5.Electrocoagulação	17
2.6.Biodegradabilidade	19
2.6.1.Biodegradabilidade Aeróbia	20
3.Materiais e Métodos.....	24
3.1.Reagentes	24
3.2.Efluente de lagares de azeite	25
3.3.Electrocoagulação	25
3.4.Ozonização.....	26
3.5.Oxidação Anódica	28
3.6.Métodos de Análise	29
4.Resultados e Discussão	38
4.1.Caracterização do Efluente	38
4.2 Ozonização	39
4.3.Oxidação Anódica	46
4.4.Electrocoagulação	59
4.5.Processos Combinados	65
5.Considerações finais	71
6.Perspectivas para trabalhos futuros	74
Anexos	82
Anexos I.....	82
Anexos II.....	83
Anexos III	84

1. Introdução

A produção de azeite é uma actividade importante no tecido económico de Portugal, existindo inúmeros lagares de azeite de pequena e média dimensão que utilizam como tecnologias de processamento da azeitona, o método tradicional de prensagem e o método da centrifugação em contínuo de três fases. Estes métodos têm como resíduo final um efluente fortemente corado com uma elevada carência química de oxigénio (CQO - tipicamente acima de 100 g/L), com elevado teor em fenóis e polifenóis, também conhecido como águas ruças. Até recentemente, as águas ruças eram eliminadas por descarga em cursos de água e, originando graves problemas ambientais nas regiões de concentração dos lagares de azeite (Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo), agravados pelo carácter sazonal da actividade olivícola.

Os tratamentos de efluentes aquosos mais utilizados na degradação de poluentes orgânicos são baseados em processos biológicos. Este facto deve-se essencialmente, aos baixos custos associados a estes processos, e à possibilidade de tratamento de grandes caudais de efluentes. No entanto, a capacidade dos microorganismos para degradar alguns compostos orgânicos é limitada e alterações na composição do meio podem perturbar o funcionamento de um sistema biológico. Assim, existem várias alternativas aos métodos biológicos para a degradação de compostos refractários, sendo os métodos oxidativos os mais promissores.

A composição química das águas-ruças e a elevada concentração de poluentes, nomeadamente compostos fenólicos, fazem com que este efluente seja extremamente de difícil tratamento. Atendendo ao elevado nível de compostos fenólicos e poli-fenólicos, fortemente inibidores da actividade biológica, estes efluentes não podem ser tratados eficientemente pelos métodos biológicos convencionais. Sendo, por isso, necessário encontrar métodos alternativos a estes, que permitam o aumento da biodegradabilidade do efluente ou a completa eliminação dos poluentes orgânicos persistentes.

Assim, é neste contexto que o objectivo deste trabalho se insere. Foram efectuados estudos da aplicação de processos oxidativos com vista a degradar o efluente dos lagares de azeite e, eventualmente, melhorar a sua biodegradabilidade; para o efeito, foram realizados dois tipos de estudos distintos: aplicação de processos oxidativos em separado e em série. Os processos oxidativos avançados escolhidos foram a ozonização e a oxidação anódica (AO), com um ânodo de diamante dopado com boro (BDD). Para eliminar inicialmente parte da carga orgânica e sólidos suspensos, recorreu-se à electrocoagulação (EC) com ânodos consumíveis de ferro.

Numa primeira etapa, foi estudado o desempenho dos tratamentos de ozonização e oxidação anódica no tratamento das águas-ruças, tendo sido, posteriormente, avaliada a biodegradabilidade. Noutra fase do trabalho realizou-se um pré-tratamento de electrocoagulação, estudando-se as melhores condições operacionais para a aplicação deste método no tratamento de águas ruças, tendo sido testadas as seguintes condições experimentais, a intensidade da corrente aplicada, o pH, o tempo de duração do tratamento e a quantidade de electrólito a ser adicionada. As amostras provenientes dos ensaios de electrocoagulação, efectuados nas condições optimizados, foram então submetidas a um tratamento de oxidação anódica ou de ozonização. Para verificar a eficiência destes tratamentos fizeram-se determinações de carência química de oxigénio (CQO), carbono orgânico dissolvido (DOC) e do teor em compostos fenólicos total.

Esta dissertação, onde se divulgam os resultados experimentais obtidos, está estruturada em seis capítulos. No segundo capítulo encontra-se a revisão bibliográfica, onde são abordados os temas relacionados com este projecto, incluindo uma revisão bibliográfica sobre a produção de azeite a nível mundial, as principais características dos efluentes produzidos e o seu impacto ambiental, bem como, os principais métodos utilizados no seu tratamento. Neste contexto, são abordados de uma forma mais aprofundada os processos utilizados no presente trabalho, a ozonização, oxidação anódica utilizando ânodos de BDD e a electrocoagulação.

No capítulo 3 encontram-se uma descrição dos materiais e métodos, onde é indicado o equipamento utilizado, as montagens experimentais e os reagentes utilizados. Encontram-se ainda as condições experimentais usadas para a realização dos ensaios de oxidação anódica com o ânodo de BDD, de ozonização, de electrocoagulação e dos processos combinados, cujos resultados são analisados no capítulo 4.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais do trabalho. No último capítulo são colocadas sugestões para possíveis trabalhos a realizar futuro.

2. Revisão Bibliográfica

Desde sempre que o azeite em Portugal desempenhou um papel muito importante quer num nível social, cultural e até mesmo religioso (Gouveia, 1995). O azeite é um produto muito versátil. De há muito conhecido pelas populações mediterrânicas como essencial para a saúde e fazendo parte do regime alimentar, e hoje largamente apreciado na Europa e no mundo pelas suas propriedades nutritivas e organoléticas e, também ao nível da saúde, sendo inúmeros os benefícios comprovados em diversos estudos científicos, que se traduzem tanto na prevenção como no tratamento de algumas doenças como o colesterol, a diabetes, o cancro, a obesidade, as doenças cardiovasculares, entre outras (Verdu, 1994).

Tanto o seu consumo como o seu cultivo foram-se tornando populares e hoje em dia, existem importantes países produtores de azeite em todo o mundo, entre os quais se destacam a Espanha, a Itália, a Grécia, a Síria, a Tunísia, a Turquia, Marrocos e Portugal (Peres, 2006).

2.1. Produção de Azeite

A produção de azeite (cerca de 2,72 milhões de toneladas/ano entre 2000/01 e 2005/06) concentra-se na bacia mediterrânica, que corresponde a cerca de 90% da superfície oleícola mundial. A tabela 2.1 faz uma caracterização resumida dos processos de transformação utilizados em diferentes países (dados referentes a um período desde 2004 a 2009).

Tabela 2.1 - Produção de azeite em quatro países da União Europeia¹

País	Quantidade média de azeitona (t) processada por lagar	Percentagem de azeitona processada em sistemas contínuos de duas fases	Percentagem de azeitona processada em sistemas contínuos de três fases	Percentagem de azeitona processada em outros sistemas
Itália (2004)	800	64	16	17
Grécia (2006)	850	n/s	100	n/s
Portugal (2009)	740	66	23	11
Espanha (2008)	3000	90	3	7

¹ dados de LNEG_Projecto_OLEICO.pt (acedido a 5 Janeiro de 2012)

Dos países da União Europeia, a Espanha é o principal produtor, com cerca de 786 mil toneladas de azeite em 2004/05 e Portugal ocupa o quarto lugar, representando 2,6 % da produção europeia. Em Portugal, a produção anual de azeite tem sido praticamente metade do consumo. Em relação às exportações, em 2005/06, a União Europeia foi responsável por 55% do total transacionado, a Tunísia por 19% e a Turquia por 12%. Os principais países importadores são os Estados Unidos, com 36%, a União Europeia com 30%, o Japão e a Austrália com 5% e o Brasil e o Canadá com 4% (Aries, 2007).

Embora em Portugal a produção de azeite seja baixa em relação à de outros países da orla mediterrânica, a poluição ambiental devida à produção das águas-ruças e bagaços assume alguma relevância. Efectivamente, no nosso país, o sector lagareiro, que opera sazonalmente de Novembro a Fevereiro, pode processar entre 200.000 e 500.000 toneladas de azeitona por campanha, dando origem a grandes quantidades de águas residuais e bagaços. Estima-se que o volume de águas-ruças produzido anualmente se situa entre 100.000 e 350.000 m³, com uma carga poluente equivalente entre 1 e 2,5 milhões de habitantes (Peres, 2006).





Tal como acontece em Itália e na Grécia, em Portugal a extração de azeite é ainda efectuada por um grande número de pequenos lagares de prensas, dispersos pelo território, processando cerca de 6 a 8 toneladas de azeitona/dia. No entanto, algumas unidades de maior dimensão introduziram, na última década, o sistema contínuo de três fases, com capacidades variáveis entre 20 e 250 toneladas de azeitona/dia e, conseqüentemente, originando caudais de águas-ruças muito superiores².

A extracção industrial de azeite gera uma elevada quantidade de resíduos e subprodutos que requerem uma gestão adequada que permita minimizar o seu impacto ambiental.

A legislação adoptada em Portugal nos últimos anos visa promover, em especial, um aumento da qualidade da produção de azeite e de azeitona de mesa, bem como uma diminuição do impacto ambiental da produção oleícola. A tabela 2.2 apresenta o enquadramento legislativo em vigor em alguns países da OCDE.

² INGA, 2004/05, www.inga.min-agricultura.pt/publica/anuario/Anuario2005.pdf (acedido a 17 Maio 2012)

Tabela 2.2 - Enquadramento legislativo em quatro países da União Europeia³

	Apoios importantes nos investimentos destinados ao tratamento de resíduos. Regulação da utilização de águas-ruças na irrigação.	Legislação dispersa e ambígua
	Legislação simples e clara; todos os lagares têm lagoas de sedimentação e lagoas de evaporação.	Falta de fiscalização que só é efectuada por denúncia
	Várias leis e regulamentos nacionais e locais que regulam todos os resíduos do lagar (armazenamento, transporte, tratamento e reutilização).	Funcionam muitos lagares de forma clandestina
	Regulação da utilização de águas-ruças na irrigação.	Legislação dispersa e numerosa. Rotinas de fiscalização e licenciamento variam regionalmente.

2.2. Caracterização dos efluentes líquidos dos lagares de azeite

Inerente ao crescimento da indústria de lagares de azeite, existe um aumento proporcional dos respectivos efluentes. Assim, a poluição ambiental causada por esta agro-indústria é um problema que tem vindo a aumentar, especialmente nos países da zona mediterrânica. Com efeito, os países produtores de azeite enfrentam, neste momento, o desafio de encontrar uma solução “amiga” do ambiente e economicamente viável para a gestão dos resíduos gerados nos lagares.

Os lagares de azeite são responsáveis por diversos impactos ambientais, tais como emissões para a atmosfera, emissões de águas residuais, consumo de energia e produção de resíduos sólidos que devem ser geridos de forma adequada, de modo a permitir que o sector possa enfrentar os desafios que se colocam actualmente⁴.

Segundo o Concelho Oleícola Internacional COI (1984), água-ruça é o líquido aquoso residual que se obtém do processo de laboração do azeite e que engloba a água de constituição da azeitona, a água de adição e lavagem e uma percentagem variável de elementos sólidos. A composição das águas-ruças não é constante, variando de acordo com:

- i) A composição da água de vegetação;
- ii) O processo de extracção de azeite e
- iii) A duração e características do armazenamento da azeitona.

O armazenamento provoca alterações na composição das águas-ruças devido a fermentações aeróbias ou anaeróbias de vários compostos orgânicos, com a consequente emissão de substâncias voláteis, aumento da acidez, precipitação de sólidos suspensos, entre outros

³ dados de LNEG_Projecto_OLEICO.pt (acedido a 5 janeiro de 2012)

⁴ www.agroenvironmed.eu (acedido a 14 dezembro de 2011)

(Cabrera *et al.*, 1996). Tal como a composição, também as quantidades de águas-ruças produzidas variam bastante de caso para caso e, regra geral, nos casos em que se produzem maiores volumes serão de esperar menores concentrações, e vice-versa (Candeias, 1996).

Segundo o artigo de revisão efectuado por Niaounakis e Halvadakis (2006), a composição destes efluentes apresenta uma grande heterogeneidade, embora seja possível afirmar que, em geral, a água-ruça é um efluente ácido, de cor escura, com diversas substâncias dissolvidas e em suspensão, tendo como composição mais frequente 83 a 96% de água; 3,5 a 15% de matéria orgânica (gorduras, açúcares, substâncias azotadas, ácidos orgânicos, poliálcoois, e polifenóis) e 0,2 a 2,0% de sais (essencialmente constituídos por potássio, sódio, carbonatos e fosfatos) e um alto poder contaminante (CBO 35-110 g L⁻¹, CQO 40-220 g L⁻¹). Na tabela 2.3 encontra-se as características físico-químicas de algumas águas ruças de diferentes proveniências.

Tabela 2.3 - Caracterização físico-química de diferentes águas ruças (Aries, 2007)

		Di Giovacchino <i>et al.</i> , 1988 cit. Di Giovacchino, 2005		Paredes <i>et al.</i> , 1999	Fiestas e Borja, 1991		LQARS*	
Sistemas de extracção de azeite		Prensas	3 Fases	3 Fases	Prensas	3 Fases	Prensas**	3 Fases***
MS	%	12,9	6,1	7,2	12	6	2,1-7,3	0,6-3,8
pH		4,7-5,7	4,6-5,9	5,2	4,5-5,0	4,7-5,2	4,3-4,8	4,6-5,3
M.O.	%	nd	nd	4,7	10,5	5,5	1,4-4,4	0,6-2,1
N total	g L ⁻¹	nd	nd	0,65	nd	nd	0,2-0,7	0,1-0,3
P	g L ⁻¹	0,49	0,19	0,14	0,5	0,1	0,17-0,44	0,08-3,22
K	g L ⁻¹	2,47	0,95	3,80	3,60	1,20	1,99-4,98	0,02-0,22
Ca	g L ⁻¹	0,16	0,069	0,30	0,35	0,12	0,14-0,22	0,02-0,50
Mg	g L ⁻¹	0,19	0,09	0,13	0,20	0,05	0,06-0,12	0,02-0,06
Na	g L ⁻¹	0,11	0,04	nd	0,15	0,05	nd	0,10-0,30
Fe	mg L ⁻¹	33	14	68	50	16	nd	nd
Mn	mg L ⁻¹	5,3	1,6	1,1	nd	nd	nd	nd
Zn	mg L ⁻¹	3,6	2,1	4,1	nd	nd	nd	0,7-6,2
Cu	mg L ⁻¹	3,1	1,6	1,5	nd	nd	nd	0,3-2,0
Cr	mg L ⁻¹	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04-0,3
Ni	mg L ⁻¹	0,78	0,57	nd	nd	nd	nd	0,18-2,1
Cd	mg L ⁻¹	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,02-0,1
Pb	mg L ⁻¹	1,05	0,42	nd	nd	nd	nd	0,3-3,2
Polifenóis	g L ⁻¹	1,40-14,30	0,40-7,10	1,60	4,00	2,00	nd	0,04-1,40
CQO	g L ⁻¹	42-390	15-189	nd	nd	nd	nd	18-58
CBO	g L ⁻¹	nd	nd	nd	90-100	35-48	nd	5,2-13,5
Gorduras	%	0,2	0,6	nd	0,1	0,3	nd	nd

* LQARS= Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva; **n=8;***n=11;nd-não determinado; MS= Matéria em suspensão; MO=Matéria orgânica

Entre as substâncias orgânicas que fazem parte da constituição das águas-ruças, predominam os açúcares e, entre estes, os diretamente fermentáveis (glucose e frutose). Relativamente aos ácidos orgânicos, estão presentes nas águas-ruças os ácidos acéticos, fumárico, glicérico, láctico, malárico, tartárico e oxálico, entre outros. Também já foram identificados numerosos aminoácidos, sendo o ácido glutâmico e a prolina os mais representativos. As águas-ruças possuem, ainda, substâncias cerosas e resinosas, assim como vitaminas e hormonas, embora em quantidades ínfimas (Niaounakis e Halvadakis, 2006).

A presença de compostos fenólicos, dos quais já se identificaram mais de 50, confere às águas-ruças, além da cor acastanhada, duas das suas mais importantes propriedades, o carácter bactericida e o carácter fitotóxico. As águas-ruças recém produzidas têm um odor que se assemelha ao do azeite mas, quando fermenta, liberta um odor desagradável (Cabrera *et al.*, 1996). Estes compostos estão presentes nas águas-ruças em concentrações que podem variar entre 0,5 e 24 g L⁻¹, dependendo, principalmente, do processo utilizado na extração do azeite (Borja *et al.*, 1992). A análise da composição em termos de compostos fenólicos de águas ruças portuguesas revelou a existência dos ácidos protocatecuico, ácido r-hidroxibenzóico, ácido r-hidroxifenilacético, vanílico, cafeico, siríngico e do r-cumárico (Mello-Sampayo, 1998). Esta classe de compostos constitui um grupo particular de substâncias orgânicas antioxidantes, lentamente biodegradáveis. A sua acção antioxidante e bactericida pode influenciar o ciclo oxidativo dos nutrientes orgânicos e minerais presentes no terreno. Este efeito é particularmente importante nos processos de oxidação dos compostos amoniacais (Chedeville *et al.*, 2009).

2.3. Métodos utilizados para o tratamento de efluentes

A escolha de um sistema de tratamento é determinada por vários factores: características quantitativas e qualitativas das águas residuais, localização do sistema e objectivos de qualidade que se pretendem o que condiciona a extensão do tratamento⁵. Os resíduos dos lagares de azeite constituem, actualmente, um grave problema ambiental, principalmente nos países da orla mediterrânica, onde esta agro-indústria apresenta um elevado peso económico. Não tendo a água-ruça, mesmo em tempos relativamente recentes, a importância, como fonte de poluição ambiental que tem actualmente, o seu destino era, normalmente, um curso de água ou a rede de esgotos municipal, não causando degradação grave do meio receptor. No entanto, as modificações que se produziram na localização e na dimensão dos lagares, a concentração em determinadas áreas e a instalação de grandes unidades industriais, bem como as alterações ocorridas nos sistemas de extração de azeite, contribuíram para que um volume cada vez maior de água-ruça fosse lançado no meio ambiente (Rodriguez, 1991).

⁵ www.naturlink.pt (acedido a 10 Janeiro de 2012)

Algumas peculiaridades tornam o tratamento das águas-ruças particularmente difícil, nomeadamente (Peres, 2006):

- a elevada carga orgânica destes efluentes, medida pelos valores de CQO e CBO, e que é muito superior a observada na maioria dos efluentes de outras indústrias agro-alimentares;
- a natureza sazonal desta indústria, por exemplo, em Portugal os lagares laboram habitualmente de Novembro a Fevereiro, num período de tempo que raramente ultrapassa os 90 dias;
- o elevado número de lagares de azeite dispersos geograficamente, grande parte deles de reduzida dimensão e de laboração muito irregular;
- a presença de compostos orgânicos de difícil degradação pela acção microbiana (compostos fenólicos e ácidos gordos de cadeias longas); e
- a alta percentagem de sais dissolvidos e sólidos em suspensão
- Dadas as razões apresentadas, torna-se difícil, mas necessário, encontrar soluções eficientes e economicamente viáveis para resolver este problema.

A figura 2.1 ilustra quais são os tipos de processos existentes para o tratamento deste tipo de efluente.

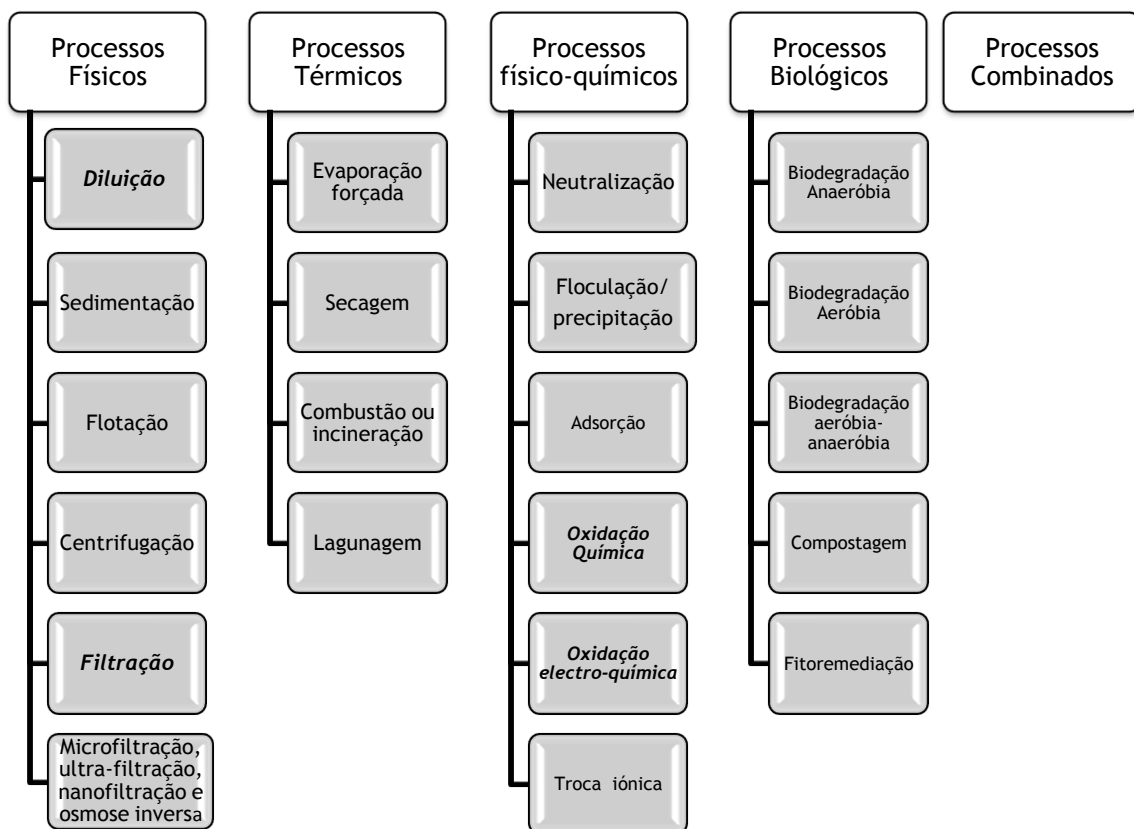


Fig. 2.1 - Esquema representativo das diferentes técnicas que existem para tratamento de águas-ruças

As técnicas representadas a negrito e itálico representam as técnicas que foram utilizadas no presente trabalho e que serão, posteriormente, descritas mais em pormenor.

Os processos físicos de tratamento envolvem a separação do efluente em diferentes fases, através da aplicação de diversos métodos mecânicos, de destacar:

Diluição: É um método simples de reduzir a carga orgânica das águas-ruças pela adição de água. Esta técnica permite concluir que quanto maior for o grau de diluição, menor é a sua fitotoxicidade. A maior vantagem desta técnica prende-se pela simples diminuição da concentração dos seus constituintes sem alterar a sua composição (Dimitris *et al.*, 2005).

Filtração: Este tipo de processo é normalmente utilizado em pequenos lagares que realizam filtração por pressão. Os sólidos suspensos e colodais podem ser removidos por filtração. Contudo, as características físico-químicas (sólidos suspensos, óleos e gorduras) levam a uma rápida obstrução e à formação de uma camada impenetrável de sólidos e gorduras que tornam esta técnica pouco viável, apesar de proporcionar uma elevada diminuição da CQO (Niaounakis e Halvadakis, 2006).

Os processos físico-químicos envolvem a adição de substâncias químicas dando origem a diferentes métodos de acordo com a substância química adicionada e com os efeitos produzidos. De uma maneira geral, são processos bastante dispendiosos.

Oxidação Química: Pode envolver a utilização de diferentes agentes de oxidação, tais como os derivados de oxigénio (H_2O_2 ou O_3), derivados de cloro ou permanganato de potássio. Também pode ser utilizada uma mistura destes compostos. A aplicação de ozono (método utilizado neste trabalho), dada a sua selectividade para as ligações duplas, deixa inalteradas as proteínas e os açúcares do efluente, mas ataca as referidas ligações dos ácidos gordos e dos fenóis. Estudos recentes revelam que a combinação de agentes oxidantes com a radiação UV - “processos de oxidação avançados” - permitem melhorar os processos de oxidação (Benitez *et al.*, 1997).

Oxidação Electroquímica: É vantajosa para o tratamento de poluentes resistentes à degradação biológica. Como ânodo, podem ser utilizados o BDD (eléctrodo utilizado no presente trabalho), o SnO_2 , PbO_2 , Pt ou Pt-Ti, e como cátodo o aço. O sal, que funciona como electrólito pode ser o Na_2SO_4 , com uma concentração variável entre 0,2 e 2 N. As grandes desvantagens que apresenta são os elevados custos energéticos, a eventual formação de produtos secundários tóxicos e a necessidade de mão-de-obra qualificada (Niaounakis e Halvadakis, 2006).

Os processos biológicos têm como base a utilização de microrganismos que se desenvolvem no meio da água-ruça degradando os seus constituintes.

Biodegradação Aeróbia: envolvem a acção de microrganismos que necessitam de oxigénio para a sua sobrevivência para além da presença de nutrientes, para que o processo se possa desenvolver. Este processo torna-se pouco atractivo porque requer um elevado consumo de energia, uma elevada quantidade de nutrientes, dando origem ao aparecimento de uma lama secundária. É um método pouco utilizado a nível industrial contrastando com o nível laboratorial. Têm sido desenvolvidos numerosos estudos com vista à utilização de microrganismos específicos, capazes de sobreviver em condições aeróbias, com o objectivo de verificar a sua acção na redução do teor de matéria orgânica e no conteúdo de fenóis neste tipo de efluente (Niaounakis e Halvadakis, 2006).

A completa eliminação de materiais poluentes dos efluentes dos lagares de azeite muito dificilmente é conseguida com recurso a apenas um único processo de tratamento. A combinação de vários processos é, normalmente, a forma de se conseguir atingir um nível satisfatório de resultados. Deve procurar-se, então, um processo inicial que facilite a acção do seguinte e assim sucessivamente, potencializando-se assim uma maior eficácia em cada processo.

Por tudo o que já foi referido anteriormente, a combinação de vários métodos de tratamento para este tipo de efluente apresenta inúmeras vantagens, tendo-se verificado o seu crescente interesse, na tabela 2.4 apresenta-se alguns trabalhos efectuados por diferentes autores que recorreram à combinação de métodos para o tratamento de águas-ruças.

Tabela 2.4 - Métodos combinados de tratamento utilizados para o tratamento de águas-ruças

Hanafi et al., 2011	O efluente sofreu em primeiro lugar uma electrocoagulação, utilizando eléctrodos de alumínio e, posteriormente, foi submetido a um tratamento biológico sendo utilizada uma enzima selectiva de <i>Aspergillus niger</i> van Tieghem; Remoções de 60,7% na CQO, 76,44% no teor de fenóis totais e 92,44% na cor.
Beccari et al., citado em Niaounakis e Halvadakis, 2006	O efluente foi submetido a um tratamento prévio onde foi adicionado Ca(OH)_2 e bentonite para remover os lípidos, em seguida, utilizaram um pós-tratamento anaérobio e por fim um pós-tratamento de lamas activadas; Remoção de 96 % da fracção fenólica.
Beltrán-Heredia et al., 2001	Tratamento combinado da água-ruça com recurso à digestão anaeróbia seguida de Ozonização; Redução da 81% CQO e 95 % de compostos fenólicos.
El-Said et al., 2005	Realizou-se como pré-tratamento uma precipitação, por adição de Ca(OH)_2 , seguida da separação de sólidos por filtração e tratamento do filtrado por carvão activado; Redução em 99,7 % de compostos fenólicos e de 80 % da matéria orgânica total.

2.4. Processos de Oxidação Avançados

Existem muitas situações em que os poluentes são especialmente refratários à acção directa dos agentes oxidantes convencionais utilizados individualmente. Nestes casos, para serem degradados por via química, torna-se necessário recorrer a outros oxidantes mais eficazes ou à aplicação de novos processos baseados na combinação de alguns dos oxidantes habituais (Lucas, 2009). Os processos de oxidação que são baseados na geração de radicais hidroxilo chamam-se processos de oxidação avançados, e têm vindo a ser progressivamente utilizados para a diminuição da matéria orgânica presente em efluentes, demonstrando uma elevada eficiência, sobretudo quando se trata da aplicação de métodos catalíticos e fotocatalíticos. Os vários processos de oxidação avançada encontram-se divididos em dois grupos (Morais, 2005):

- Os processos homogéneos que ocorrem numa única fase e utilizam ozono, peróxido de hidrogénio ou o reagente de Fenton como geradores de radicais hidroxilo.

- Os processos heterogéneos que utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco, entre outros).

A produção de radicais hidroxilo (HO^\bullet) em fase aquosa pode ser obtida, por exemplo, através das combinações $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$, mais conhecida por reagente de Fenton, foto-Fenton, O_3 / UV , $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, TiO_2 / UV .

Os radicais hidroxilo livres (HO^\bullet) são agentes oxidantes muito reactivos e, em geral, muito eficazes na destruição de uma vasta gama de compostos orgânicos. Estes radicais apresentam um potencial de oxidação bastante elevado (tabela 2.4), são oxidantes mais poderosos que o O_3 e H_2O_2 , formando-se em solução ou na superfície do foto catalisador. Tal como foi mencionado anteriormente, estes radicais vão oxidar de uma forma não selectiva uma vasta gama de compostos orgânicos. Esta oxidação pode promover a formação de espécies intermediárias menos refractárias ou pode conduzir à mineralização completa do contaminante, a CO_2 e H_2O e sais inorgânicos (Oliveros *et al.*, 1997).

Tabela 2.4 - Potencial de Oxidação versus eléctrodo de hidrogénio padrão de alguns oxidantes relevantes (Morais, 2005)

Oxidante	E ⁰ (V)
Fluor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Ozono	2,07
Peroxido de hidrogénio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Ácido hipoclorídrico	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Os processos de oxidação avançados (homogéneos e heterogéneos) estão amplamente descritos na literatura, em aplicações na área da degradação de compostos orgânicos específicos e do tratamento de efluentes industriais. Os estudos destes processos têm sido alvo de grandes desenvolvimentos nos últimos tempos, no domínio do tratamento de águas e água residuais, sendo uma alternativa muito promissora e atractiva aos processos, constituindo provavelmente a melhor opção num futuro próximo (Lucas, 2009).

Uma grande vantagem destes processos é serem processos destrutivos, ou seja, os contaminantes são destruídos quimicamente em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase como acontece, por exemplo, em processos de adsorção e filtração.

Em suma, na aplicação de um POA para o tratamento de águas-ruças tem de se ter em conta que são utilizados meios caros, sendo óbvio que a sua aplicação não deverá substituir tratamentos economicamente mais vantajosos, como é o caso da degradação biológica. Neste contexto, os POAs poderão ser usados para aumentar a biodegradabilidade dos poluentes, destruindo as estruturas moleculares persistentes, para que os compostos orgânicos residuais possam ser removidos pelos métodos convencionais de tratamento biológico (Gogate e Pandit, 2004). De facto, a aplicação dos POAs como pré-tratamento, seguido por um tratamento biológico mais barato, pode ser uma opção interessante sob o ponto de vista económico (Bijan e Mohseni, 2005). Bertanza *et al.* (2001) propuseram um sistema de tratamento combinando biológico-POA-biológico, em que o primeiro passo de tratamento biológico remove compostos orgânicos biodegradáveis e o POA aumenta a biodegradabilidade dos compostos remanescentes para o segundo passo biológico.

2.4.1. Ozonização

O ozono é um agente oxidante poderoso ($E^0 = 2,08V$), quando comparado com outros agentes oxidantes conhecidos, tais como o H_2O_2 ($E^0 = 1,78V$), o que lhe permite reagir com um várias classes de compostos (Kunz *et al.*, 2002). O ozono é muito eficaz na remoção de cor. De acordo com o pH apresentado pela amostra, o ozono pode reagir directamente com esta ou pode decompor-se em radicais hidroxilo (OH^\bullet) que também vão reagir com os compostos alvos (Lee *et al.*, 2007). Apesar do ozono ser um oxidante forte, a sua aplicação só excepcionalmente resulta na mineralização completa dos compostos alvo (em CO_2 e H_2O), originando sobretudo produtos de oxidação como ácidos, aldeídos e cetonas que podem, posteriormente, ser degradados biologicamente (Demirev e Parisheva, 2000). O ozono pode ser produzido por três técnicas diferentes: exposição do O_2 à luz ultravioleta, electrólise do ácido perclórico e por descarga electroquímica. O método mais utilizado é a descarga electroquímica porque permite obter maiores taxas de conversão do oxigénio em ozono (Almeida *et al.*, 2004).

O tratamento de águas-ruças com ozono tem-se revelado como uma alternativa atrativa. Uma desvantagem muitas vezes encontrada nos estudos de degradação com ozono refere-se ao aumento da toxicidade de alguns intermediários da reacção, o que torna conveniente o acompanhamento do processo através de testes de toxicidade (Kunz *et al.*, 2002). Outra desvantagem é o curto tempo de meia vida do ozono no estado gasoso, situando-se tipicamente nos 20 minutos, sendo necessário que a geração e a aplicação sejam realizadas em contínuo. A pH alcalino a decomposição do ozono é acelerada sendo necessário controlar o pH do efluente (Robinson *et al.*, 2001).

A decomposição do ozono pode ser acelerada pelo aumento do pH ou pela adição de peróxido de hidrogénio. Deste modo, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer por via directa (predominante em meio ácido) ou por acção de radicais hidroxilo (reacção indirecta - predominante em meio alcalino), embora se verifique a presença dos dois mecanismos:

- **Oxidação Directa:** a molécula de ozono pode reagir directamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas via adição electrofílica. O ataque electrofílico do ozono pode ocorrer em átomos com uma elevada densidade de carga negativa (N, P, O e S).

- **Reacção Indirecta:** é uma reacção não selectiva, que é capaz de promover um ataque a compostos orgânicos muito mais rápido do que com outros agentes oxidantes conhecidos.

Vários são os autores que referem o processo de ozonização como um processo eficaz para o tratamento de efluentes provenientes de lagares de azeite, a tabela 2.5 são referidos alguns desses estudos.

Tabela 2.5 - Aplicação da ozonização a efluentes da indústria de lagares de azeite

Bernal-Martínez <i>et al.</i>, 2010	Tratamento combinado de métodos electroquímicos e ozonização; Reduções de CQO de 84% , de CBO de 79%, e de cor de 95%
Karageorgos <i>et al.</i>, 2006	Aplicação de quantidades de ozono, directamente ao efluente, num espaço de tempo reduzido; Reduções de CQO entre 10 a 60%, remoções de cor acima de 80 %.
Almeida <i>et al.</i>, 2004	Combinação de vários processos oxidativos com ozono, entre os quais: O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /TiO ₂ e O ₃ /Mn ²⁺ Remoções na cor entre 68 e 75% e de 73 %.

2.4.2. Oxidação Anódica

Os estudos sobre oxidação electroquímica em tratamento de águas residuais remontam ao século XIX, aquando do estudo da decomposição do cianeto (Chen, 2004). Na década de 1970, foi realizada uma extensa investigação desta tecnologia, tendo a oxidação electroquímica sido aplicada com sucesso para o tratamento de águas residuais, têxteis entre outras, sendo de fácil operação e de elevada eficiência (Chiang *et al.*, 1995).

Os métodos de oxidação electroquímica podem ser aplicados com vista à eliminação dos poluentes persistentes, ou à sua conversão em produtos de maior biodegradabilidade. Nos métodos de conversão electroquímica, os compostos orgânicos não-biocompatíveis, como é o caso de muitos compostos aromáticos, são transformados em compostos biocompatíveis, podendo então ser degradados pelos métodos de tratamento biológico. O material do eléctrodo ideal para ser utilizado na conversão electroquímica deve ter uma alta actividade electroquímica para a abertura de anéis aromático e uma baixa actividade para a posterior oxidação de ácidos carboxílicos alifáticos, que são, geralmente, biocompatíveis. No método de combustão electroquímica os compostos orgânicos são completamente mineralizados. Neste caso, o eléctrodo deve possuir uma alta actividade electrocatalítica, para a combustão electroquímica dos compostos orgânicos a CO₂ e H₂O. A oxidação electroquímica tem vindo a ser aplicada com sucesso na remoção de poluentes orgânicos, de amónia, de azoto em diversas formas e de cor estes poluentes orgânicos apresentam elevada toxicidade e baixa biodegradabilidade, constituindo uma alternativa interessante aos métodos tradicionais de tratamento de efluentes (Chiang *et al.*, 1995).

Uma vantagem importante destes tratamentos é a possibilidade de se conseguir a oxidação completa dos poluentes orgânicos a CO₂ e a H₂O. Estes tratamentos permitem a

destruição completa dos poluentes e não apenas a transferência de fase como acontece com alguns dos métodos mais utilizados. O tratamento eletroquímico depende de inúmeros factores, em particular do tipo de material do eléctrodo, que influencia fortemente a selectividade e a eficiência do processo (Panniza e Cerisola, 2006). Vários têm sido os materiais de ânodo testados nos últimos anos mas o material que se tem revelado mais promissor neste tipo de aplicações é sem dúvida o diamante dopado com boro.

O diamante é uma forma muito dura e cristalina do carbono, com cada átomo de carbono tetraedricamente ligado a outros quatro carbonos, com uma hibridização sp^3 . No diamante dopado com boro, o boro actua como um aceitador de electrões, devido a uma deficiência de electrões na sua camada externa, fornecendo assim propriedades semicondutoras aos eléctrodos de diamante (Enache *et al.*, 2009). Nas décadas de 1960 e 1970, o esforço foi grande para tentar encontrar novas técnicas de crescimento do diamante a baixas pressões. A síntese de diamante foi alcançada com sucesso por uma técnica chamada de Deposição Química de Vapor (CVD de chemical Vapour Deposition), efectuada a baixas pressões. A CVD do diamante é caracterizada pela decomposição térmica de compostos de carbono como o CH_4 e CO , a temperaturas entre os 600 e os 1200° C. A condutibilidade do diamante pode ser melhorada por dopagem com boro, que é geralmente obtida pela adição de B_2H_6 ou $B(OCH_3)_3$ no fluxo de gás, ou colocação de pó de boro perto dos limites do substrato antes da inserção do CVD na câmara de gás (Alfaro *et al.*, 2006). O eléctrodo de BDD tem sido utilizado em experiências de eletroquímica desde 1983.

Este eléctrodo tem sido utilizado em várias áreas de estudo, nomeadamente, na electrossíntese de compostos orgânicos e inorgânicos; em electroanálise, como sensores para a determinação de uma vasta gama de analitos; e no tratamento eletroquímico de águas, incluindo a purificação de águas residuais e a desinfecção de águas potáveis. De acordo com Panniza e Cerisola (2005), os eléctrodos de BDD apresentam propriedade de grande importância que se distinguem dos eléctrodos convencionais. De entre estas propriedades, podem distinguir-se as seguintes:

- Apresenta uma larga janela de potencial, em soluções aquosas e não-aquosas. No caso do diamante de alta qualidade, a evolução de hidrogénio começa a cerca de -1,25 V vs ENH e a evolução do oxigénio a +2,3 V vs ENH.
- Elevada inércia química e um tempo de vida muito elevado. Permite produzir radicais hidroxilo directamente por electrólise da água, devido ao seu elevado potencial para a evolução do oxigénio. Esta propriedade leva a uma excelente eficiência de corrente na remoção de carga orgânica em águas residuais (Cabeza *et al.*, 2007).
- Capacidade de dupla camada e correntes de fundo muito baixas em relação a eléctrodos convencionais, como é o caso do carbono vítreo.

- E elevada estabilidade à corrosão mesmo em meios fortemente agressivos.

As propriedades anteriormente referidas fazem deste diamante condutor um material bastante promissor para diversas aplicações em electroquímica.

O BDD é referido como muito eficaz na geração electroquímica de radicais hidroxilo e de acordo com Enache et al. (2009), uma caracterização correcta dos radicais hidroxilo electrogerados em diferentes meios eletrolíticos é muito importante para explicar os mecanismos de interacção electroquímica de compostos orgânicos ou inorgânicos sobre este eléctrodo.

A oxidação de compostos orgânicos em eléctrodos de BDD pode seguir dois mecanismos, consoante o potencial aplicado (Panniza e Cerisola, 2005):

- Transferência directa de electrões na região de potencial antes da evolução do oxigénio (zona de estabilidade da água)
- Oxidação indirecta através dos radicais hidroxilo electrogerados, na região de potencial de evolução do oxigénio (zona de decomposição da água).

Comninellis (1994) e *Foti et al.* (1999) propuseram um mecanismo para a oxidação de compostos orgânicos, simultânea à reacção de evolução do oxigénio. Este mecanismo parte do princípio que tanto a oxidação do poluente orgânico, como a reacção de evolução do oxigénio, ocorre por intermédio dos radicais hidroxilo que são produzidos a partir da oxidação da água (Equação 2.1). Os radicais hidroxilo que ficam fracamente adsorvidos na superfície do eléctrodo de BDD, podem oxidar completamente os poluentes orgânicos (R) (Equação 2.2) e, na ausência destes, pode ocorrer a formação de oxigénio molecular (Equação 2.3).



Na tabela 2.6 são referidos alguns estudos em que foram tratadas águas-ruças por oxidação anódica.

Tabela 2.6 - Estudos sobre a aplicação da oxidação anódica em águas ruças, segundo diversos autores

Rodrigo <i>et al.</i>, 2010	Utilização do eléctrodo de BDD na oxidação anódica de águas ruças; Elevadas remoções da carga orgânica.
Panizza e Cerisola, 2010	Processo combinado de Electrocoagulação com a oxidação anódica; Remoção em cerca de 76 % de CQO e baixo consumo de energia.
Panizza e Cerisola, 2006	Oxidação anódica com eléctrodos de Ti/TiRuO ₂ ; correntes aplicadas elevadas(5 A) e adição de 5 g L ⁻¹ de NaCl. Remoções muito elevadas de CQO

2.5. Electrocoagulação

Nos últimos anos, diversos estudos têm comprovado a eficiência da eletrocoagulação (EC) nos processos de remoção de partículas sólidas dispersas e de carga orgânica em águas residuais. Além da remoção de CQO, pode igualmente promover a remoção de metais (Chen,2004; Ilhan *et al.*,2008). Este método é caracterizado pela sua facilidade de operação e por requer equipamento simples, constituído apenas por um ânodo, um cátodo, um reactor e uma fonte de corrente. Os metais mais usados como ânodos são, geralmente, o ferro e o alumínio, sendo produzidos os iões Fe³⁺ e Al³⁺, que imediatamente hidrolisam a hidróxidos de ferro poliméricos ou hidróxido de alumínio na presença de O₂ (Martínez-Huitle *et al.*, 2009; Liu *et al.*,2010). Estes compostos possuem uma forte afinidade para partículas dispersas, sendo por isso excelente agentes coagulantes (Mollah *et al.*, 2004; Liu *et al.*,2010).

As reacções electroquímicas quem ocorrem quando se utiliza, por exemplo, ânodos de ferro podem resumir-se de acordo com as equações 2.4 a 2.7 (Mollah *et al.*, 2004; Martínez-Huitle *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010). O OH⁻ produzido no cátodo causa um aumento de pH durante a electrólise (Martínez-Huitle *et al.*, 2009).

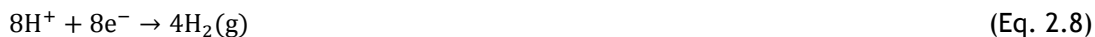
Ânodo:



Cátodo:



Quando se utilizam ânodos de ferro, dependendo do pH da solução, podem formar-se os complexos FeOH^+ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Ilhan *et al.*, 2008). Este último complexo forma-se quando o pH da solução é superior a 5,5 (Martínez-Huitle *et al.*, 2009). Os protões produzidos nesta reacção podem ser directamente reduzidos a H_2 gasoso no cátodo (Equação 2.8) (Ilhan *et al.*, 2008).



Em meio ácido, pH inferior a 5, a quantidade de ânodo de ferro que se dissolve pode ser superior à esperada pela lei de Faraday, este facto deve-se ao facto dos protões atacarem o ferro (Martínez-Huitle *et al.*, 2009).

As desvantagens que o processo de electrocoagulação apresenta prendem-se, sobretudo, com:

- a passivação do ânodo pela deposição de lamas nos eléctrodos, que poderão inibir o processo electrolítico no modo de operação contínua; e
- com as altas concentrações de iões ferro no efluente que, posteriormente, têm que ser removidas.

Na figura 2.2 encontra-se esquematizado o mecanismo de electrocoagulação.

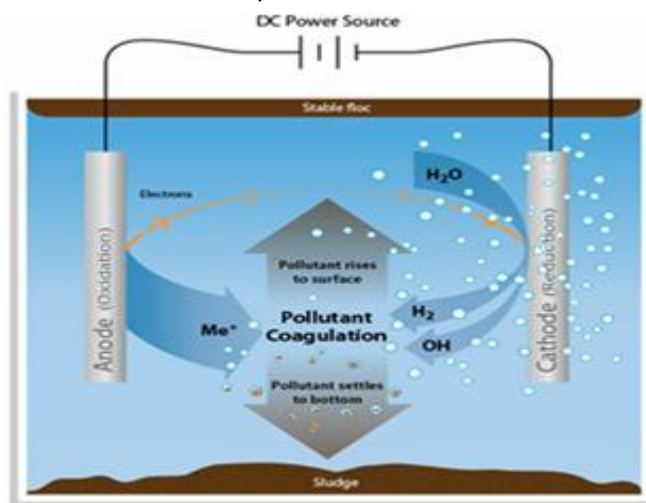


Fig. 2.2 - Esquema dos processos que ocorrem durante a electrocoagulação⁶

Vários têm sido os autores que têm utilizado a EC para o tratamento das águas-ruças provenientes dos lagares de azeite, a tabela 2.7 ilustra alguns desses casos.

⁶ www.cleanrunner.com/tech.html (acedido a 22 Maio 2012)

Tabela 2.7 - Aplicação da EC para o tratamento de águas- ruças, segundo vários autores

García <i>et al.</i>, 2011	Utilização de EC como pré-tratamento para o tratamento de águas-ruças; Remoção de CQO em cerca de 40 % após 50 minutos de tratamento, remoção muito significativa de fenóis e de cor.
Tezcan <i>et al.</i>, 2006	Adição de um coagulante e de peróxido de hidrogénio ao processo de EC, utilização de eléctrodos de ferro ou de alumínio; Remoções de CQO entre 62 e 86 % .
Dimoglo e Karpuzcu, 2004	Utilização simultânea de eléctrodos de ferro e de alumínio; Em 10 min de ensaio, obtiveram remoções de CQO de 52% e de cor de 90-97 %.

2.6. Biodegradabilidade

A definição do termo biodegradabilidade tem sido objecto de alguma controvérsia. Há que fazer desde logo, uma distinção entre dois termos bastantes similares, biodegradabilidade e biodegradação, mas que têm significados diferentes. Biodegradabilidade, segundo vários autores, é apresentada como sendo a capacidade de um substância se submeter ao ataque microbiano; biodegradação refere-se à eliminação de um composto orgânico através da actividade metabólica presente nesse mesmo sistema (Rücker and Kümmerer, 2012).

Antes da aplicação de um processo industrial de depuração o efluente em causa tem que ser caracterizado física e quimicamente. Contudo, os resultados quer de métodos físicos quer de métodos químicos nem sempre são suficientes para prever a resposta real do efluente no processo de depuração, nomeadamente de efluentes de enorme complexidade, como é o caso das águas ruças, requerendo-se a utilização de ensaios biológicos (Lesteur *et al.*, 2010).

A biodegradabilidade/biodegradação pode ser dividida em dois tipos: aeróbia e a anaeróbia. Nos métodos aeróbios torna-se necessário fornecer e medir o consumo de oxigénio, enquanto nos métodos anaeróbios existe a produção de biogás (Leitão *et al.*, 2006).

Com vista a antecipar a degradação dos efluentes por via biológica, aeróbia, é usual medir a carência bioquímica de oxigénio (CBO) do efluente. A oxidação biológica aeróbia é o processo mediado por microrganismos em que ocorre a conversão de compostos orgânicos biodegradáveis, em dióxido de carbono, água e biomassa. Por conseguinte, a determinação da necessidade de oxigénio é um índice crucial para a monitorização ambiental de poluentes orgânicos em efluentes. Este CBO mede a taxa de absorção de oxigénio por microrganismos numa amostra de água, a uma temperatura fixa e ao longo de um determinado período de tempo (Roppola, 2009).

A CBO é geralmente determinada num respirómetro e tem a vantagem de ser um método que permite estimar a biodegradabilidade aeróbia de um determinado efluente (Reuschenbach *et al.*, 2003).

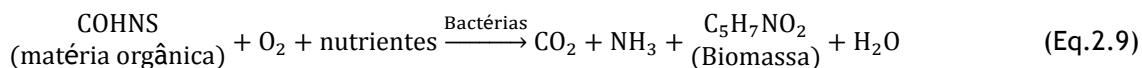
Os compostos orgânicos que servem como substrato para os microrganismos contêm oxigénio na forma de grupos hidroxilos ou carboxílicos. Contudo, existem muitos compostos, tais como os alcanos e estruturas químicas com anéis saturados e benzenos, que são considerados bioquimicamente inertes. Contudo, a existência de grupos substituintes com oxigénio, nessas estruturas, favorece a sua biodegradação (Rojão, 2005).

2.6.1. Biodegradabilidade Aeróbia

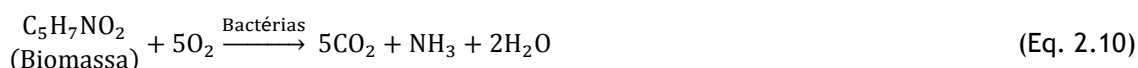
O estudo de biodegradação de compostos orgânicos em meios aquáticos é de extrema relevância, pois permite obter informações sobre o seu destino no meio ambiente.

Um poluente orgânico espalhado no meio ambiente poderá acumular-se nos ecossistemas e causar danos, se não for bioquimicamente transformado. Assim, é necessário recolher informação sobre as características físico-químicas dos compostos, tais como o seu carácter hidrofílico e lipofílico, hidrólise em função do pH, temperatura e luz, viscosidade, tensão superficial, adsorvidade, pressão de vapor e solubilidade, entre outros, para efectuar uma avaliação preliminar da sua capacidade para a biodegradação no meio ambiente (Verstraete *et al.*, 1994).

Embora a eliminação dos compostos químicos possa ocorrer por processos abióticos, tais como a adsorção, hidrólise ou fotólise, a sua mineralização em compostos inorgânicos envolve processos de biodegradação microbiológica. A biodegradação aeróbia da matéria orgânica consiste na oxidação da matéria orgânica recorrendo a microrganismos aeróbios que utilizam o carbono orgânico como fonte de energia. Durante um processo aeróbio ocorrem as seguintes reacções de oxidação e síntese:



As bactérias que vão morrendo são consumidas na respiração endógena:



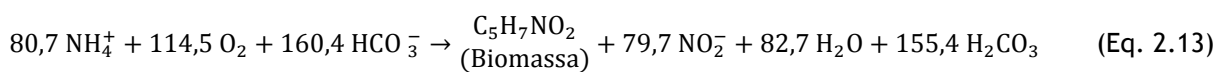
Simultaneamente pode ocorrer nitrificação, processo biológico em que a amónia é convertida em nitritos por um grupo de bactérias (*Nitrosomonas*) segundo a equação:



Sendo os nitritos oxidados a nitratos por outro grupo de bactérias (Nitrobacter) a uma velocidade superior à do primeiro passo:



A nitrificação reduz a alcalinidade; por cada mole de NH_4^+ que se oxida a NO_2^- , 2 moles de HCO_3^- são consumidas de acordo com a equação (Henze *et al.*, 1995):



A conversão aeróbia depende de vários factores como a temperatura, o oxigénio, pH, presença de substâncias tóxicas e teores de azoto e fósforo, entre outros.

Em 1981, a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) publicou as primeiras normas sobre biodegradação, as quais foram reeditadas em 1993 pela International Organization of Standardization (ISO). Existem três tipos de testes para estimar a biodegradabilidade aeróbia de poluentes (OECD,2006):

a) Testes de biodegradabilidade rápida ou fácil

Admite-se que o produto químico tem um resultado positivo no teste se for rapidamente degradado no meio ambiente. Nos testes de biodegradabilidade fácil, por via aeróbia, mede-se a remoção dos compostos orgânicos pelo carbono orgânico dissolvido (COD), pelo CO_2 produzido ou pelo oxigénio consumido (carência bioquímica de oxigénio - CBO). A CBO é determinada por respirómetros e tem como vantagem, traduzir directamente o oxigénio consumido nas reacções bioquímicas (por via aeróbia) (Reuschenbach *et al.*,2003).

Considera-se que um composto é facilmente biodegradável quando se obtém uma mineralização completa dentro de 28 dias, a baixas concentrações de composto, usando um inóculo diluído e não adaptado ao poluente (por exemplo, um inóculo obtido a partir de uma estação de tratamento municipal). Pretende-se que o composto seja usado como fonte de carbono e energia. Os testes de respirómetros podem ser efectuados em diversos tipos de aparelhos, equipados com garrafas de incubação e sensores de pressão (manometria), ou pelo método electrolítico. Um composto é considerado facilmente biodegradável quando o oxigénio consumido é cerca de 60% da carência teórica de oxigénio. Esta percentagem deve ser obtida num período de 10 dias contados a partir do momento em que o CBO é aproximadamente 10% CTO, e antes do período de 28 dias estabelecido para o final do ensaio (OECD,2006).

Estes testes, considerados de selecção, precedem os testes de biodegradabilidade inerente ou intrínseca. A par destes testes devem efectuar-se ensaios abióticos, para avaliar a possibilidade de adsorção de compostos à biomassa (OECD, 1992).

Existem leis que regulamentam a percentagem média de biodegradabilidade que um produto deve apresentar, sendo as indústrias obrigadas a assegurar o cumprimento destas directivas antes de se comercializar o produto.

b) Teste de biodegradabilidade inerente

Estes testes permitem uma exposição prolongada do composto aos microrganismos, com condições mais favoráveis à biodegradação, dependendo da razão composto/biomassa. O composto com resultado positivo diz-se que é biodegradável por inerência, no entanto como se utilizam condições favoráveis não se considera facilmente biodegradável.

c) Testes de simulação

Estes testes dão informação sobre a velocidade de degradação em condições de meio ambiente favoráveis e são subdivididos de acordo com o meio ambiente que se pretende simular: tratamento biológico aeróbio, anaeróbio, rios, estuários, solos ou lagos e mar (Rojão, 2005).

Os processos aeróbios são amplamente utilizados para o tratamento de efluentes residuais, mas apresentam pelo menos duas desvantagens; necessitam de energia relativamente elevada para permitir o seu arejamento e a sua excessiva produção de lamas, que requer o seu tratamento, manuseamento e por fim eliminação. Portanto, como apresentam estas duas grandes desvantagens, este tipo de tratamento não é aconselhado para resíduos com alto teor de orgânicos, uma vez que nestes casos o desempenho do tratamento aeróbio é baixo (Leitao *et al.*, 2006).

Os métodos respirométricos aeróbios são utilizados para caracterizar amostras de resíduos orgânicos recorrendo à medição do consumo de oxigénio ou produção de dióxido de carbono durante o período de incubação. Existem vantagens e desvantagens associadas a cada método de monitorização. As medidas de consumo de oxigénio são geralmente favoráveis, pois o oxigénio é directamente responsável pela oxidação da matéria orgânica. Ambos os métodos requerem equipamentos de medição específicos e sensíveis, embora as medições de dióxido de carbono tenham sido descritas como mais baratas e onde os aparelhos de medição são menos sofisticados. O período de incubação do teste de biodegradabilidade aeróbia (teste respirométrico) é normalmente de 5 a 30 dias.

Existe uma grande variedade de métodos repirométricos, e estes podem ser classificados como “dinâmicos” ou “estática”. Os métodos dinâmicos, são aqueles em que a amostra é arejada durante todo o ensaio, o que minimiza os problemas associados com as limitações de difusão de oxigénio. Nos métodos estáticos, as amostras não são arejadas. A transferência de oxigénio num sistema biológico é considerada um factor limitante, uma grande desvantagem que este tipo de tratamento apresenta (Wagland *et al.*, 2009).

Relativamente aos compostos dos efluentes de lagares de azeite vários estudos são apresentados na tabela 2.8, e demonstram que o tratamento biológico deste efluente é dos mais eficazes, permitindo reduções significativas de carência bioquímica de oxigénio (CBO).

Tabela 2.8 - Tratamentos biológicos aplicados a este efluente segundo vários autores

Russo <i>et al.</i>, 2012	Processo combinado de oxidação com ozono e um composto de "spent" de cogumelos; Remoções de carbono orgânico total superiores a 75 %.
Kotsou <i>et al.</i>, 2004	Tratamento aeróbico com o microrganismo <i>Aspergillus niger</i> BOD < 500 ppm Após 2 dias de tratamento reduções de CQO de 70 %.
Chahlaoui <i>et al.</i>, 2003	Utilização de vários microrganismos para o estudo da biodegradação de efluentes de lagares de azeite; Remoções de CBO entre 55 - 63%.

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados no presente trabalho, encontram-se sintetizados na tabela 3.1.

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

Procedimento	Reagente/ Grau de pureza	Marca
Ensaio de eletrocoagulação, oxidação anódica e acidificação de DOC's	Ácido Sulfúrico - 96%	Pronolab
	Sulfato de Sódio anidro - 98%	Merck
	Hidróxido de sódio - 98%	Panreac
CQO	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 amónia e ferro (II) hexahidratado - 99%	Fluka
	1,10 - Fenantrolina monohidratada - 99,5%	Sigma-aldrich
	Sulfato de ferro heptahidratado - 99,5%	Merck
Azoto Amoniacal e total	Hidróxido de Sódio - 98%	Panreac
	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	BDH Stains
Fenóis Totais	Reagente de Folin- Ciocalteu	Sigma-Aldrich
	Carbonato de Sódio	Pronolab
CBO	Cloreto de cálcio	Merck
	Sulfato de magnésio heptahidratado	
	Cloreto de ferro hexahidratado	
	Sulfato de manganês hidratado	Sigma-Aldrich
	Ácido Bórico - 99,8%	Merck
	Cloreto de zinco	
	Heptamolibdato de amónia	
	Cloreto de ferro tetra hidratado	Panreac
	EDTA	
	Glucose	
	Ácido glutâmico	
Cloreto de amónia		
Hidróxido de sódio - 98%	Panreac	
Ozonização	Iodeto de potássio	Pronolab
	Peróxido de hidrogénio	
	Tiosulfato de sódio	
	Ácido acético glacial	Merck

3.2. Efluente de lagares de azeite

O efluente utilizado no presente trabalho foi recolhido na zona de Castelo Branco, proveniente de um lagar, com sistema de extracção de azeite constituído por de três fases, e colhido na época de 2010/2011. Após a recolha das amostras de águas-ruças estas foram conservadas a -18 °C.

Antes de qualquer tipo de tratamento oxidativo, o efluente foi filtrado para garantir que os sólidos de maior dimensão eram removidos, possibilitando assim uma menor interferência, nos parâmetros de análise posteriores. Para tal, submeteu-se o efluente a uma filtração a vácuo, recorrendo-se a um filtro de malha de aço inoxidável de 200 mesh.

Todos os ensaios realizados foram efectuados com a água-ruça diluída 17 vezes, o que conduziu a uma CQO inicial de 8 g L⁻¹, com a excepção dos ensaios realizados de ozonização com adição de peróxido de hidrogénio.

3.3. Electrocoagulação

O efluente dos lagares de azeite apresenta um teor significativo de sólidos em suspensão. Assim, a electrocoagulação foi um dos processos estudados com vista a reduzir os sólidos suspensos e dissolvidos, assim como, a CQO.

Com vista à optimização das condições experimentais da EC foram realizados vários ensaios, fazendo variar o pH, a intensidade de corrente aplicada, o tempo de EC e a quantidade de eletrólito suporte (sulfato de sódio).

Os ensaios de EC foram realizados numa célula electroquímica contendo um ânodo de ferro e um cátodo de aço inoxidável, ambos com uma área submersa de 20 cm², e distanciados de 1 cm. Os ensaios foram realizados num copo de forma alta, com 500 mL de efluente, onde se colocaram os eléctrodos. Usou-se um agitador magnético, marca AGIMATIC-N e uma fonte de alimentação externa (*Laboratory DC Power Supply, Modelo GPS 3030D*), para aplicar as intensidades de corrente estudada. Para cada amostra, realizaram-se medidas de pH, no equipamento pH meter HI 931400 e medidas de condutividade, num condutivímetro Mettler Toledo. Na figura 3.1 encontra-se a montagem utilizada nos ensaios de EC.



Fig. 3.1 - Montagem experimental usada na electrocoagulação

Os ensaios realizados, bem como os parâmetros manipulados, encontram-se sintetizados na tabela 3.2. O tempo de duração dos ensaios foi variável, uma vez que este era uma das condições que se pretendia otimizar, mas o tempo máximo foi de 3h.

Tabela 3.2 - Condições experimentais em que decorreram os ensaios de EC

Estudo	pH	Velocidade de Agitação	Área do Electrodo (cm ²)	Quantidade de Na ₂ SO ₄ (g L ⁻¹)	Intensidade de Corrente (A)
Efeito do pH	2,	200 rpm	20	5	2,5
	Natural (5);6 e 9				
Quantidade de electrólito	Natural	200 rpm	20	5 ou 10	2,5
Intensidade da corrente	Natural	200 rpm	20	5	1,5 ; 2 ; 2,5

Foram recolhidas amostras ao longo dos ensaios em intervalos de, aproximadamente, 15 min. Antes da análise das amostras recolhidas, estas foram centrifugadas. Todos os ajustes de pH foram realizados utilizando soluções de NaOH (1 M) ou de ácido sulfúrico (1 M). Entre cada ensaio os eléctrodos foram lavados e mergulhados numa solução de HCl 1 M, durante cerca de 8 h.

3.4. Ozonização

Um gerador de ozono, Modelo Fischer 502 (Bonn), foi utilizado para produzir ozono através de oxigénio seco e puro. A concentração de ozono na fase gasosa foi de 30 mg L⁻¹.

A ozonização foi realizada através de borbulhamento do gás para o efluente à temperatura ambiente. O reactor foi um vaso fechado, equipado com um agitador mecânico. Na linha de saída dos gases existia um frasco lavador que continha 400 mL de água e 8 g de iodeto de potássio (KI), onde era retido o ozono que não era absorvido pelo efluente. A figura 3.2 mostra a montagem experimental utilizada.



Fig. 3.2 - Montagem experimental utilizada nos ensaios de ozonização

Todos os ensaios foram realizados sob as mesmas condições:

- Volume de efluente: 1200 mL
- Temperatura: temperatura ambiente
- Agitação: 1200 rpm
- Caudal de ozono: 50 L h⁻¹
- Intensidade de corrente no gerador de ozono: 0,35 A

Os ensaios foram realizados a pH natural, pH 3 e a pH 12. Em alguns ensaios foi adicionado peróxido de hidrogénio (H₂O₂), para promover a produção de radicais hidroxilo. O tempo de duração dos ensaios foi variável, função dos objectivos dos ensaios e da concentração inicial do CQO do efluente. Nos ensaios em que se pretendem comparar o desempenho da ozonização e oxidação electroquímica, os tempos de ozonização foram bastante grandes com vista a colocar em jogo aproximadamente o mesmo número de electrões nos dois processos.

Para estimar a concentração de ozono na corrente gasosa da entrada do reactor e o ozono não retido pelo reactor foi utilizado o método iodométrico. Resumidamente, o ozono oxida o iodeto a iodo e este, por sua vez, é reduzido com tiosulfato.

Cada frasco lavador contendo KI foi titulado com tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), usando um titulador automático, marca Metrohm, modelo 665 Dosimat. Este procedimento permite determinar o ozono que foi aplicado ao efluente, bem como a quantidade de ozono que foi efectivamente consumido pelo efluente.

Foram também efectuados processos combinados, em que o efluente era inicialmente sujeito a electrocoagulação, em condições previamente optimizadas e, posteriormente, submetido à ozonização; estes ensaios decorreram a pH natural, já que foi a este pH que os melhores resultados foram obtidos.

3.5. Oxidação Anódica

Os ensaios de oxidação anódica foram realizados utilizando-se a montagem apresentada na figura 3.3. Esta montagem é composta por uma célula electroquímica de compartimento único, constituída por um ânodo de BDD, Diachem®, e um cátodo de aço inoxidável, ambos com área submersa de 10 cm^2 . A intensidade da corrente ou o potencial aplicado foi controlado usando uma fonte de alimentação *Laboratory DC Power Supply, Modelo GPS 3030D*.



Fig. 3.3 - Montagem experimental usada na oxidação anódica

A oxidação anódica foi aplicada a dois tipos de amostra: à amostra proveniente directamente do lagar diluída 17 vezes e ao efluente proveniente da electrocoagulação efectuada com as condições optimizadas. Os ensaios foram realizados com 270 mL de efluente, tendo sido recolhidas amostras com intervalo de 1 h.

Para cada amostra, realizaram-se medidas de pH, no equipamento pH meter HI 931400 e medidas de condutividade, num condutivímetro Mettler Toledo. A tabela 3.3 resume as condições operacionais aplicadas nos ensaios de oxidação anódica.

Tabela 3.3 - Condições experimentais em que decorreram os ensaios de oxidação anódica

Pré - tratamento	pH	Densidade de Corrente (mA cm ⁻²)	Duração do ensaio (h)	Concentração de Na ₂ SO ₄ (g L ⁻¹)	Velocidade de Agitação (rpm)
-	Natural e 12	30	8	5	200
EC	Natural			-	

3.6. Métodos de Análise

Ao longo deste trabalho recorreu-se à utilização de diversos métodos analíticos, que a seguir se descrevem. Na tabela 3.4 são assinalados os métodos de análise utilizados para caracterizar o efluente nas diferentes fases do trabalho.

Tabela 3.4 - Métodos de análise aplicados para caracterizar o efluente nas várias fases

Métodos de Análise	Caracterização do Efluente	Ozonização	Oxidação anódica	Electrocoagulação
pH	x	x	x	x
Sólidos Totais	x			
Sólidos Suspensos totais	x			
Sólidos Suspensos Voláteis	x			
Azoto Total	x			
Azoto Amoniacal	x			
CQO	x	x	x	x
DOC	x	x	x	x
CBO	x	x	x	x
Fenóis Totais	x	x	x	x
Espectrofotometria no UV-Vis.	x	x	x	x

3.6.1 Determinação da Carência Química de Oxigénio

A carência química de oxigénio é utilizada para quantificar a quantidade de oxigénio equivalente necessária para oxidar a matéria susceptível de ser oxidada por um oxidante forte. O método utilizado baseia-se na oxidação da amostra com um excesso conhecido de dicromato de potássio, em ácido sulfúrico a 50 %, em refluxo fechado, a uma temperatura de 148 ± 2 °C, durante duas horas. No presente trabalho foi utilizado um digestor Spectroquant TR420 da Merck. Nestas condições, a matéria orgânica susceptível de ser oxidada foi convertida a CO₂ e H₂O. Após esta oxidação, o dicromato em excesso foi titulado, usando uma Dosimat 876 plus da Metrohm, com sulfato ferroso amoniacal (SFA), utilizando como indicador uma solução aquosa de ferroína .

3.6.2 Determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio

A CBO define-se como a quantidade que é consumida durante a oxidação biológica aeróbia da matéria orgânica carbonatada e de iões inorgânicos durante cinco dias de incubação, a 20 ± 1 °C, e com agitação. O seu valor é calculado a partir da diferença entre o oxigénio inicial e o presente após o período de incubação (se for 5 dias diz-se CBO₅), expresso em mg L⁻¹.

A determinação pode basear-se na utilização do oxigénio dissolvido (apenas) ou no dissolvido e no existente na fase gasosa do reactor. Segundo o método das diluições descrito no *Standard Methods* (APHA, 1998), a amostra é diluída numa solução tampão rica em micronutrientes e inoculada com uma população microbiana mista. A diluição da amostra justifica-se devido à baixa solubilidade do oxigénio na água, com o propósito de garantir uma concentração de oxigénio dissolvido superior a 1-2 mg L⁻¹, após os cinco dias de incubação.

Em alternativa, pode usar-se um procedimento experimental em que a fonte de oxigénio é o dissolvido e o existente na fase gasosa do vaso. Em virtude dos métodos serem bastante demorados, a utilização de sistemas manométricos automáticos constitui uma ajuda preciosa. As instruções destes aparelhos (baseadas na norma DIN 38409 parte 52 “Determinação do consumo de oxigénio”) indicam que a escolha do volume de amostra a incubar em cada garrafa deve ser baseado numa estimativa da CBO₅, considerando-a aproximadamente igual a 80 % da CQO.

No presente trabalho, a determinação da CBO₅ foi efectuada recorrendo a um sistema de OxiTop® OC 100 (WTW), em que se monitoriza a evolução da pressão total de um vaso fechado ao longo dos dias do ensaio. Este equipamento é constituído por(Almeida et al.,2004):

- Frascos de amostras, com capacidade máxima de 310 mL; na fase gasosa do vaso (na tampa) é colocado NaOH que vai fixar o CO₂ que vai sendo libertado durante o ensaio. Assim, a variação da pressão total é apenas consequência do consumo de oxigénio pela biomassa;

- Sensores de Pressão, que medem a CBO₅ de acordo com a equação 3.1. Esta equação demonstram o progresso do oxigénio que é consumido através da conversão da pressão dada pelos sensores.

$$CBO = \frac{M(O_2)}{R \cdot T_m} \left(\frac{V_t - V_l}{V_l} + \alpha \frac{T_m}{T_0} \right) \Delta P(O_2) \quad (\text{Eq. 3.1})$$

em que:

M (O₂) é o peso molecular do oxigénio (32000 mg mol⁻¹);

R é a constante dos gases perfeitos (83,144 L mbar mol⁻¹ K⁻¹);

T₀ é a temperatura de referência (273,15 K);

T_m é a temperatura de medição, K;

V_t é o volume total do frasco (em mL);

V_l é o volume de líquido no frasco em mL;

α é o coeficiente de adsorção de Bunsen (0.03103) para o oxigénio;

ΔP(O₂) é a diferença da pressão parcial de oxigénio (mbar).

- Placa de agitação, que mantém as amostras em agitação constante;
- Controlador, que permite ler os dados da cabeça do OxiTop

A figura 3.4 ilustra o equipamento usado na determinação do CBO.

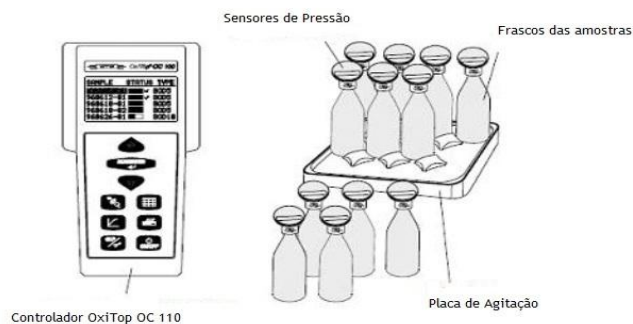


Fig. 3.4 - Equipamento utilizado na determinação do CBO₅: sistema OxyTop (adaptado de System OxiTop Control, 2006)

O volume de suspensão aquosa foi de 50 ou 100 mL e consistia numa mistura definida de biomassa aeróbia inoculada, solução tampão de fosfato, micro e macro nutrientes e amostra de águas-ruças. Em cada série de ensaios foram realizados, dois brancos, que continham água destilada em substituição da água-ruça. Cada frasco foi preparado em duplicado e incubados numa câmara de temperatura controlada (WTW TS 606/4-i) mantida a 20 ± 0.5 °C durante 5 dias.

Após os cinco dias de ensaio, os resultados foram recolhidos através do controlador.

3.6.3. Determinação do Conteúdo em Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico em águas, e também em águas-ruças, é composto por uma variedade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação. Alguns destes compostos de carbono podem ser mais oxidados por processos biológicos ou químicos. Os métodos utilizados para caracterizar essas fracções são, a CBO, o carbono orgânico assimilável (AOC) e a CQO. O DOC expressa directamente o teor de matéria orgânica total e é independente do estado de oxidação da matéria orgânica, não quantificando outros elementos organicamente ligados, tais como azoto, oxigénio, e compostos inorgânicos que possam contribuir para a carência de oxigénio medida pela CBO e CQO. A medição do TOC não substitui os testes de CBO, CQO e AOC.

Neste trabalho, o interesse das determinações do TOC prende-se com a necessidade de monitorizar a potencial mineralização (conversão da matéria orgânica em CO₂, H₂O e iões inorgânicos) da matéria orgânica durante os ensaios de oxidação anódica, ozonização e electrocoagulação. O equipamento utilizado foi um analisador TOC da Shimadzu, modelo TOC-V_{CSH}. Para determinar o DOC realizou-se um ajuste de pH, para valores próximos de pH 4, com recurso a uma solução de H₂SO₄ 0,5M.

No método utilizado no presente trabalho, o TOC foi determinado pela subtracção da fracção de carbono inorgânico (IC) do teor de carbono total (TC) existente na amostra (Equação 3.2).

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

O TC foi determinado usando-se método de combustão a alta temperatura. Este método baseia-se na oxidação completa da amostra, num fluxo de ar puro, na presença de um catalisador de Pt suportado em esferas de alumina, num forno tubular de quartzo.

Após a vaporização da amostra, o carbono é oxidado a CO₂ e H₂O. O CO₂ resultante da oxidação do carbono orgânico e inorgânico, depois de passar por um desumidificador, é transportado pelo gás de arraste e é medido por meio de um detector de gás de infravermelho não dispersivo. Para a determinação do IC, a amostra é injectada numa câmara de reacção onde é acidificada com ácido fosfórico. Nestas condições ácidas e com borbulhamento de ar de elevada pureza, todo o carbono inorgânico é convertido a CO₂, sendo este analisado no detector mencionado anteriormente.

Os cálculos para determinar o IC foram realizados recorrendo a uma recta de calibração construída utilizando soluções padrão de carbonato de sódio/hidrogenocarbonato de sódio. Os cálculos das concentrações de carbono total foram efectuados por intermédio de uma recta de calibração traçada recorrendo-se a soluções de padrão de hidrogenoftalato de potássio.

As amostras utilizadas para a determinação deste parâmetro foram submetidas a uma filtração a vácuo, utilizando um filtro de porosidade 45 µm. Assim, foi quantificada a quantidade de carbono orgânico total dissolvido, designado por DOC. As soluções analisadas foram previamente acidificadas usando uma solução de ácido sulfúrico 1M.

3.6.4. Determinação do conteúdo em sólidos

A definição de sólidos refere-se à matéria suspensa ou dissolvida presente nas amostras. A designação de sólidos totais corresponde ao resíduo resultante da evaporação da água livre, oclusa e de cristalização dos sais, a de sólidos suspensos corresponde à porção de sólidos que fica retida num filtro de porosidade definida e a designação de sólidos voláteis corresponde à fracção perdida por calcinação (*Standard Methods*-método 2540 (APHA, 1998)).

a) Sólidos Totais

Para a determinação dos sólidos totais, tomam-se 10 mL de água-ruça e secam-se em estufa a 105 °C, durante 24 horas num cadinho, anteriormente pesado, após ter sido calcinado numa mufla a 550 °C durante 1 hora. Depois de arrefecer em exsiccador, pesou-se o resíduo da secagem. O teor de sólidos totais, expresso em g L⁻¹, obtém-se utilizando a equação 3.3.

$$TS = \frac{(M_2 - M_1) \times 1000}{V} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Em que M₂ representa a massa do cadinho com água-ruça após a secagem a 105 °C (g), M₁ a massa do cadinho vazio (g) e V o volume da toma de amostra (mL).

b) Sólidos Suspensos Totais

Para a determinação dos sólidos em suspensão, uma toma de 3 mL de água-ruça foi sujeita a filtração sob vácuo usando um filtro de fibra de vidro ($\varnothing 47$ mm e porosidade 1,2 μm), previamente lavado e calcinado em mufla durante 1 hora, a 550 °C. O resíduo retido no filtro foi seco em estufa a 105 °C, durante 24 horas, e pesado após arrefecimento em exsiccador.

O teor da amostra em sólidos suspensos totais (SST) foi obtido de forma semelhante ao usado na equação 16, considerando agora M_2 a massa do filtro com resíduo seco (g) e M_1 a massa do filtro (g).

c) Sólidos Suspensos Voláteis

O filtro com o resíduo resultante do procedimento usado na determinação do teor em sólidos suspensos foi calcinado em mufla a 550 °C durante 3 horas, sendo posteriormente arrefecido em exsiccador e pesado.

O conteúdo em sólidos suspensos voláteis (SSV) foi calculado a partir de uma expressão idêntica à equação 16, em que M_2 representa a massa do filtro com resíduo seco (g) e M_1 a massa do filtro com resíduo calcinado (g).

3.6.5. Determinação do Azoto Total de Kjeldahl e do Azoto Amoniacal

A descarga de compostos de azoto em meios aquáticos naturais pode desequilibrar o ecossistema receptor, provocando um desenvolvimento excessivo de algas e plantas superiores, reduzindo o oxigénio dissolvido, originando problemas de toxicidade em peixes, favorecendo a existência de condições anaeróbias nas camadas inferiores dos meios hídricos.

As principais formas de azoto doseadas em águas e águas residuais são: o azoto orgânico, o azoto amoniacal, nitritos e nitratos.

O átomo de azoto encontra-se na forma mais reduzida no azoto orgânico e no amoniacal, sendo estes compostos os que requerem maior consumo de oxigénio dissolvido dos meios receptores (oxigénio que é consumido na sua oxidação biológica a nitritos e nitratos).

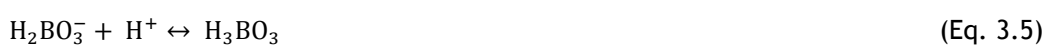
a) Azoto Total de Kjeldahl

O método de Kjeldahl permite o doseamento do azoto orgânico e do amoniacal (APHA, 1998). O método baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos contidos na amostra, por aquecimento em H_2SO_4 concentrado, na presença de um catalisador, ocorrendo a redução do azoto orgânico e formando-se hidrogenossulfato de amónio - NH_4HSO_4 .

Neste procedimento adiciona-se sulfato de potássio de modo a elevar o ponto de ebulição da mistura e cobre como catalisador. Após a adição de NaOH concentrado, a solução resultante (valor de pH superior a 11), contendo amoníaco, é destilada a vapor, arrastando o amoníaco. O destilado contendo o amoníaco é recolhido numa solução de ácido bórico, sendo fixado pelo ácido (equação 3.4).



A concentração da amónia é então determinada por titulação com ácido sulfúrico, de um modo indirecto, porque na realidade o ácido vai dosear a quantidade de iões borato presentes na solução:



Na determinação do azoto total foi usado um digestor Buchi 323 e odestilador distillation unit, na presença de ácido bórico e seguidamente é titulada, num titulador 876 Dosimat plus da Metrohm, com uma solução de H₂SO₄.

b) Azoto Amoniacal

Para a determinação do azoto amoniacal a amostra é tamponada a pH 9,5 com uma solução tampão de borato, para evitar a hidrólise de cianatos e de compostos com azoto orgânico. A amostra é destilada, num destilador Buchi 323, distillation unit, na presença de ácido bórico e seguidamente é titulada, num titulador 876 Dosimat plus da Metrohm, com uma solução de H₂SO₄.

3.6.6. Determinação do Conteúdo em Fenóis Totais

A determinação do teor de fenóis totais presentes nas amostras foi feita efectuada utilizando o método de Folin-Ciocalteu que é um método colorimétrico de oxidação/redução, (Luís *et al.*, 2009). O reagente de Folin-Ciocalteu consiste numa mistura dos ácidos fosfomolibdídico e fosfotungústico, no qual o molibdênio e o tungstênio encontram-se no estado de oxidação +6, porém, em presença de certos agentes redutores, como os compostos fenólicos, formam-se os chamados molibdênio azul e tungstênio azul, nos quais a média do estado de oxidação dos metais está entre 5 e 6 e cuja coloração azul, absorve a 765 nm.

Colocou-se num tubo 500 µL de amostra à qual foi misturada com 2,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu; após 5 minutos adicionaram-se à mistura 2 mL de Na₂CO₃ a 15%. Após 90 minutos, a absorvância das amostras foi medida a 765 nm utilizando-se células de vidro.

Como o efluente pode absorver a este comprimento de onda, tornou-se necessário fazer uma correcção do branco, tendo-se para o efeito preparado um branco e que se adicionou tudo excepto o reagente de Folin-Ciocalteu.

Para determinar a concentração de compostos fenólicos foi traçada uma curva de calibração, figura 3.5, utilizando o ácido gálico como padrão, utilizando concentrações entre 0 e 25 $\mu\text{g L}^{-1}$. Obteve-se a equação de recta que melhor se ajustou aos pontos experimentais, tendo esta sido usada para determinar a concentração de fenóis totais dos efluentes de lagares de azeite, onde X é a concentração do ácido gálico, Y é a absorvância a 750. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

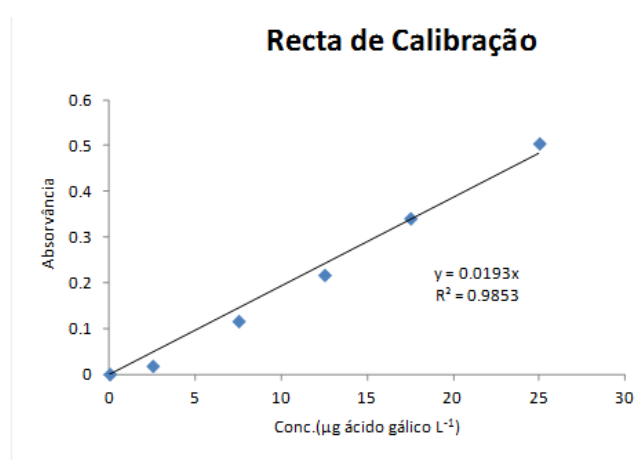


Fig.3.5 - Recta de padrão para o método de Folin-Ciocalteu

3.6.7. Análise por Espectrofotometria de absorção no UV-Visível

Os métodos espectrofotométricos baseiam-se na absorção e/ou emissão de radiação electromagnética por muita moléculas, quando os seus electrões se movimentam entre níveis energéticos. O equipamento utilizado no presente trabalho foi um espectrofotómetro da Shimatzu, modelo UV-1800.

3.6.8. Método para a determinação do Ozono

A concentração de ozono nas correntes gasosas à entrada e saída do reactor foi determinada pelo método iodométrico, onde o ozono é absorvido por uma solução neutra de iodeto de potássio (KI) que, posteriormente, é acidificada com ácido acético, e o iodo formado é titulado com tiosulfato de sódio.

As reacções em causa são expressas pelas seguintes equações:



Assim, a quantidade de ozono absorvida pelo frasco lavador vem expressa como:

$$C = \frac{(\text{normalidade de tiosulfato}) \times (\text{volume de tiosulfato}) \times 24}{(\text{Volume corrigido, L})} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

O factor 24 apresentado na equação anterior vem da relação entre a equação 3.6 e 3.7, onde uma mole de tiosulfato corresponde a $\frac{1}{2}$ mole de ozono ou, em alternativa, 1 mL de solução de tiosulfato 1 N corresponde a 24 mg de ozono (Alsheyab and Muñoz, 2007). Estas determinações foram necessárias para a quantificação de ozono produzido, consumido e que permanece no final das oxidações.

4. Resultados e Discussão

Este quarto capítulo encontra-se dividido em seis secções: nas primeiras cinco secções encontram-se os resultados obtidos na caracterização do efluente, na ozonização, na oxidação anódica, na electrocoagulação e os resultados obtidos através dos testes de biodegradabilidade. Na última secção são abordados os processos combinados de tratamento do efluente.

4.1. Caracterização do Efluente

Nesta secção são apresentados os resultados referentes à caracterização do efluente. Antes de qualquer caracterização e processamento o efluente foi submetido a uma filtração a vácuo, num filtro de aço inoxidável com 200 mesh, com vista a remover impurezas sólidas de maiores dimensões. Atendendo à extremamente elevada concentração do efluente, para as diversas determinações foi necessário preparar soluções diluídas. Os resultados foram posteriormente convertidos para a concentração original.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.1 onde também se indicam as diluições prévias realizadas.

Tabela 4.1 - Resultados obtidos para a caracterização do efluente

pH (inicial)	CQO (g O ₂ L ⁻¹) 1:100	CBO (mg O ₂ L ⁻¹) 1:72	DOC (g C L ⁻¹) 1:500	Fenóis (g ácido gálico L ⁻¹) 1:72	Azoto amoniacal (mg NH ₃ L ⁻¹) 1:5	Azoto Total (mg NH ₃ L ⁻¹) 1:10	VSS (%)	TS (%)	TS (%)	SV (%)
5,02	136,6	3256,0	40,32	6,86	1,15	210,8	4,0	4,2	9,0	8,0

Como seria de esperar, o efluente apresenta valores elevados de CQO, CBO₅, de fenóis e de DOC, o que confere ao efluente as suas características mais marcadas, e aquelas que vão ser, preferencialmente, alvo de estudo. O objectivo é reduzir significativamente estes valores; para o efeito, o efluente vai ser sujeito a vários tipos de processos oxidativos e posteriormente a degradação aeróbia de forma a avaliar o potencial destes tratamentos sequenciais.

Outra característica marcante deste efluente é apresentar um elevado teor de sólidos, o que o torna de difícil tratamento.

Relativamente aos dados publicados na literatura para o mesmo tipo de efluente, Roig *et al.* (2006) obtém resultados mais baixos do que os obtidos no presente trabalho, à excepção do pH do efluente, que neste trabalho é ligeiramente mais baixo do que nos dados referidos por estes autores. A CQO obtida por estes autores é reduzida (130 g O₂ L⁻¹), o que se traduz

em resultados relativamente mais baixos. Quanto à CBO_5 , estes autores referem valores na ordem dos $55 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$. De notar, que estes valores são relativamente equivalentes aos valores obtidos na caracterização do efluente em estudo.

4.2 . Ozonização

Nos ensaios de oxidação com ozono, começou por testar-se o efeito da presença de peróxido de hidrogénio no meio reaccional, com o objectivo de maximizar a produção de radicais hidroxilo. Posteriormente, realizaram-se ensaios sem esta adição.

Em todos os ensaios de ozonização, foram realizados os cálculos necessário para contabilizar a quantidade de O_3 alimentada ao longo de cada ensaio e a quantidade de O_3 consumida (ver cálculos no anexo I).

- Ozonização com adição de H_2O_2 :

Para o tratamento do efluente com a adição do peróxido de oxigénio, preparou-se uma amostra do efluente com uma CQO de cerca de $27 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$. A alimentação de ozono foi cerca de $30 \text{ mg O}_3/\text{min}$, e o pH inicial de 3,24.

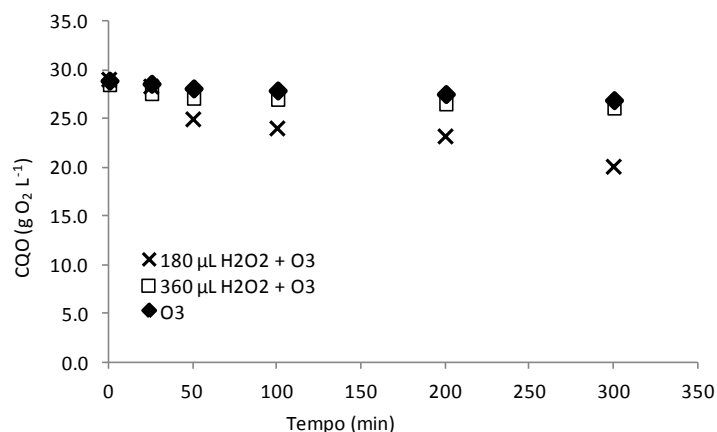


Fig.4.1 - Efeito do tempo de tratamento com ozono (com e sem H_2O_2) sobre o CQO no efluente

A figura 4.1 mostra a variação da CQO, ao longo do tempo, para os ensaios de ozonização, com e sem adição de peróxido de hidrogénio. Como se pode observar, pela figura 4.1, é com a adição de apenas 180 μL de H_2O_2 , a que corresponde uma concentração inicial 10^{-3} M, que a remoção é maior, cerca de 30%, enquanto com o dobro da quantidade de H_2O_2 a remoção se situa apenas nos 8%, semelhante ao verificado para o ensaio com ozono apenas. Este comportamento carece de ser confirmado no futuro, até porque o efeito parece ser mais positivo para tempos elevados.

Pela observação da figura 4.2, onde se representam os resultados obtidos para o carbono orgânico dissolvido (DOC), verifica-se que o efeito benéfico do peróxido de hidrogénio não é claro. Para além disso, assiste-se, para tempos mais curtos, a um incremento do DOC, o que eventualmente se pode ficar a dever à solubilização de material particulado.

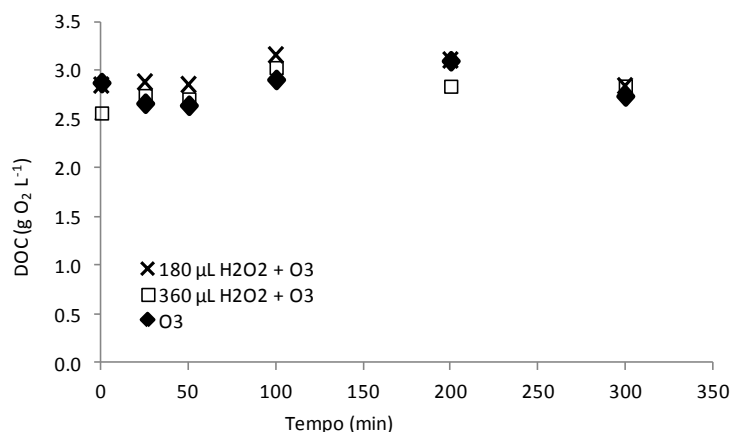


Fig.4.2 - Efeito do tempo de tratamento com ozono (com e sem H_2O_2) sobre o DOC no efluente

Por outro lado, parece existir uma remoção mais elevada de DOC no ensaio em que a quantidade de H_2O_2 é maior, o que contrasta com a remoção de CQO. Resumindo, pode afirmar-se que a grande tendência apresentada é para que a carga de ozono não afecte significativamente o DOC, tal como se esperava, tendo em conta que o ozono é bom oxidante, mas não mineraliza significativamente este efluente.

O cálculo dos fenóis foi realizado com base numa recta de calibração, que se encontra no anexo II; para efectuar a recta de calibração recorreu-se a vários padrões de ácido gálico, que vai ser a referência para o cálculo dos fenóis ao longo deste trabalho.

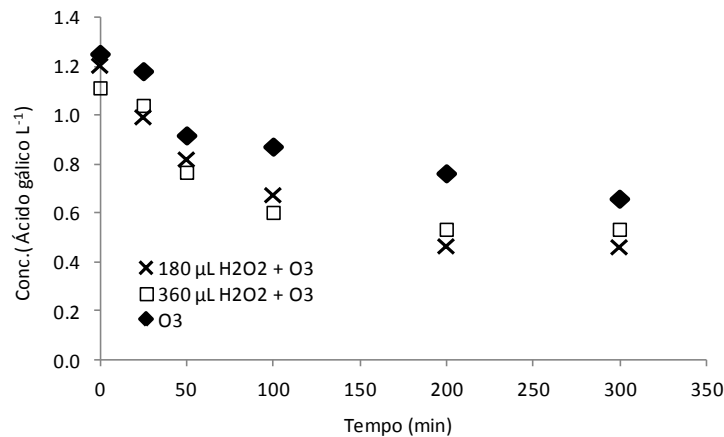


Fig. 4.3 - Efeito do tempo de tratamento com ozono (com e sem H₂O₂) sobre o teor de fenóis no efluente

Verifica-se uma remoção acentuada dos fenóis (figura 4.3). A remoção é semelhante nos dois ensaios com diferentes cargas de peróxido de hidrogénio, mas significativamente inferior face à situação do ozono apenas. A remoção de fenóis atinge apenas os 47 % no ensaio com ozono, contra a remoção de 61 % que ocorre no ensaio com a adição de 180 µL de H₂O₂.

Tal como se tinha verificado para o CQO, também no caso dos fenóis, a adição de 360 µL de H₂O₂, face a 180 µL, não melhora significativamente o resultado final.

Para concluir esta subsecção, realizou-se ainda um teste de biodegradabilidade (CBO₅), para o ensaio com adição de 360 µL de H₂O₂. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Efeito do tempo de tratamento sobre a CBO₅ e a razão CBO₅/CQO

Tempo (min)	CQO	CBO ₅	CBO ₅ /CQO
0	28,5	9,97	0,350
25	27,6	12,51	0,453
50	27,1	12,24	0,451
100	27,0	13,44	0,497
200	26,5	14,84	0,559
300	26,1	14,27	0,546

A figura 4.4 a) ilustra a evolução da CBO₅ ao longo do tempo de tratamento com ozono reforçado com peróxido de hidrogénio. Pese embora algumas flutuações, típicas de ensaios biológicos, os resultados experimentais evidenciam uma melhoria da biodegradabilidade aeróbia do efluente após tratamento oxidativo.

O maior incremento da CBO observa-se nos primeiros 50 minutos, correspondente a uma carga de ozono inferior a 5% da CQO inicial. Posteriormente, os ganhos são menos significativos. Para 200 minutos de tratamento, a CBO₅ atingiu os 14,84 g O₂ L⁻¹.

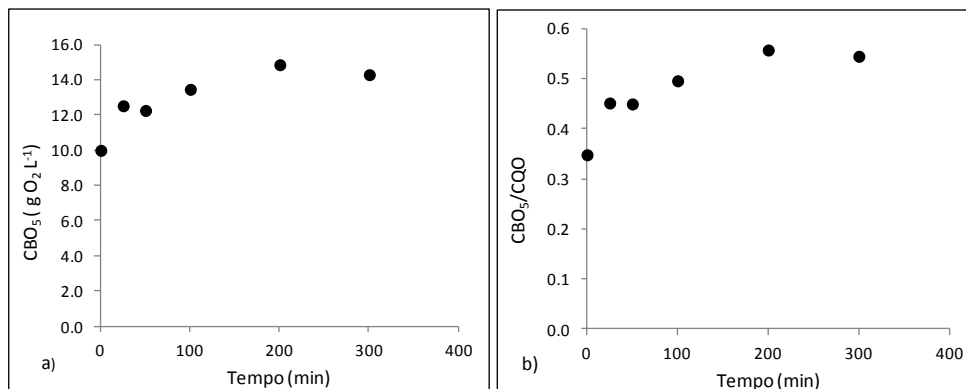


Fig.4.4 - Evolução da CBO₅ e da razão CBO₅/CQO ao longo do tempo de ensaio. a) ilustra o efeito do tempo de tratamento sobre a CBO₅ e b) ilustra o efeito do tempo de tratamento sobre a razão CBO₅/CQO

Para o tempo de tratamento de 300 minutos, o valor de CBO₅ parece decrescer, mas o resultado carece de confirmação. Este comportamento poderá ficar a dever-se à formação de produtos secundários, que iriam inibir os microorganismos. A figura 4.4 b) representa a evolução da relação existente entre CBO₅/CQO ao longo do tempo, que em tudo se assemelha com a evolução da CBO₅, ou seja, verifica-se que a relação que ocorre entre a CBO₅/CQO é independente da CQO. O efluente apresenta uma biodegradabilidade inicial de 35 %. Após 200 minutos de ensaio, e de o efluente estar sujeito a uma carga de ozono de 30 mg/min, a sua biodegradabilidade aumentou para cerca de 56%, o que representa uma melhoria significativa deste parâmetro.

- Ozonização a pH diferentes:

Realizaram-se ensaios a pH natural (5) e a pH básico (12). A operação a pH alcalino visa potenciar a produção de radicais hidroxilo, que reconhecidamente apresentam maior potencial de oxidação do que o ozono molecular. Todos os ensaios foram realizados para uma CQO inicial de 8 g L⁻¹. Esta concentração foi estabelecida para permitir aplicar uma carga de ozono elevada, dentro de um tempo de reacção aceitável. Por outro lado, os tempos de tratamento estão referidos aos correspondentes tempos de oxidação anódica, usando como critério a quantidade de electrões trocados.

Esta metodologia irá permitir a comparação do desempenho dos dois processos oxidativos. A figura 4.5 evidencia os resultados obtidos para evolução, ao longo do tempo, da CQO para ambos os ensaios.

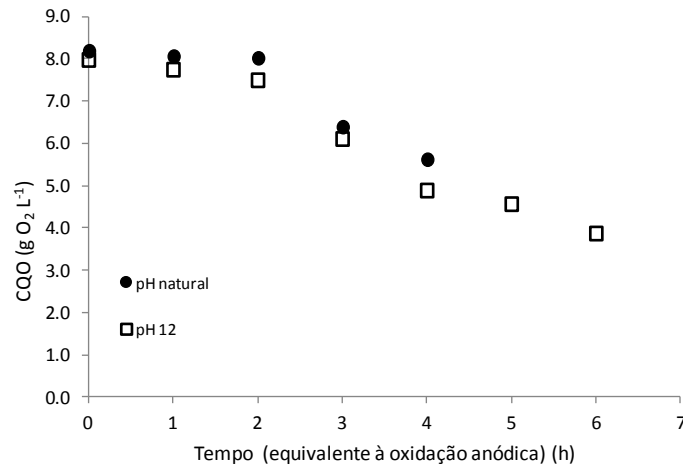


Fig.4.5 - Efeito do tempo de tratamento com ozono sobre a CQO em ensaios realizados a pH natural e pH 12

Os dados representados na figura 4.5 indicam que existe uma remoção ligeiramente mais baixa a pH natural do que a pH básico. Por exemplo, ao fim de 4 horas (equivalentes), a remoção passou de 31% para 38%. No entanto, como a melhoria observada não é muito elevada, os dados parecem indicar que o tratamento a pH natural é a melhor alternativa, já que desta forma é desnecessária a adição de NaOH para manter o pH alcalino. De facto, a necessidade de NaOH é ainda muito significativa.

Como se pode observar pela figura 4.6, as variações do, valor do carbono orgânico dissolvido (DOC) ao longo do ensaio.

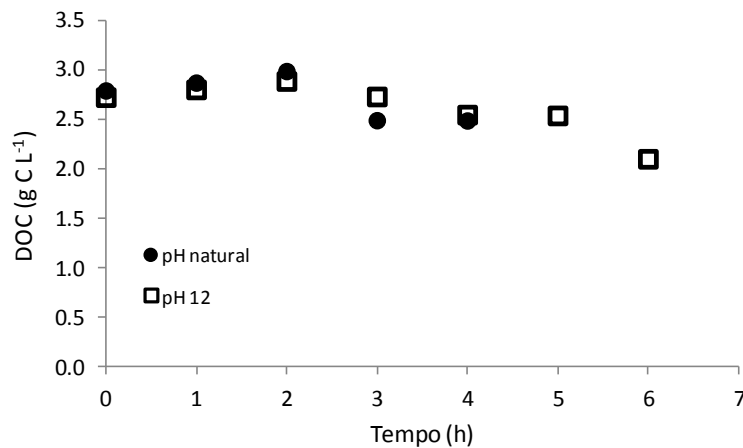


Fig.4.6 - Efeito do tempo de tratamento com ozono sobre o DOC em ensaios realizados a pH natural e pH 12

Após um ligeiro aumento do DOC, assiste-se a uma diminuição de cerca de 25% ao cabo de 6 horas de tratamento, evidenciando alguma mineralização.

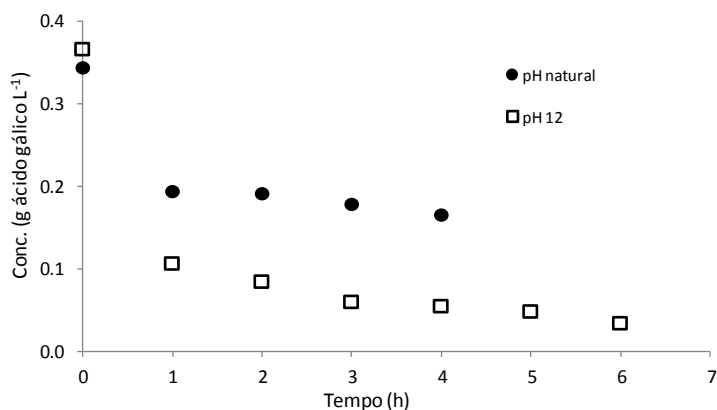


Fig 4.7 - Efeito do tempo de ozonização sobre o teor de compostos fenólicos

Ao contrário do que observa para o DOC, o teor de fenóis cai acentuadamente ao fim de uma hora de tratamento com ozono, observando-se uma diminuição muito ligeira nas horas seguintes (figura 4.7). De facto, ao fim de 1h de tratamento correspondente a uma carga de ozono (sobre a CQO inicial) de cerca de 22 %, há uma redução de 70% do teor de fenóis.

Por outro lado, verifica-se que é a pH 12 existe uma remoção maior do teor de fenóis, cerca de 97%, enquanto que a pH natural a remoção é de 83%, ou seja, o efluente a pH básico promove remoções superiores do teor de fenóis.

Após o tratamento com ozono, determinou-se a sua biodegradabilidade aeróbia, cujos resultados estão apresentados na tabela 4.3

Tabela 4.3 - Efeito do tempo de tratamento com ozono, a pH natural e alcalino, sobre a CBO₅ e a razão CBO₅/CQO

Tempo (h)	pH natural		Tempo (h)	pH 12	
	CBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	CBO ₅ /CQO		CBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	CBO ₅ /CQO
0	2833,3	0,31	0	2408,0	0,30
1	4550,0	0,49	1	3078,0	0,40
2	4233,3	0,51	2	3298,0	0,44
3	3708,3	0,58	3	2218,0	0,36
4	3083,3	0,47	5	700,0	0,15
			6	560,0	0,15

Por observação da tabela 4.3 verifica-se, que em ambos pH, existe um incremento significativo da biodegradabilidade aeróbia, seguida de um decréscimo acentuado desses valores, particularmente quando o tratamento com ozono é realizado a pH a 12. A figura 4.8 ilustra essa evolução. De notar que as cargas de ozono aplicadas nestes ensaios, em que a CQO inicial do efluente é cerca de 8 g/L, são muito superiores às aplicadas para o efluente com a CQO inicial de 27 g/L, reportada na figura 4.4.

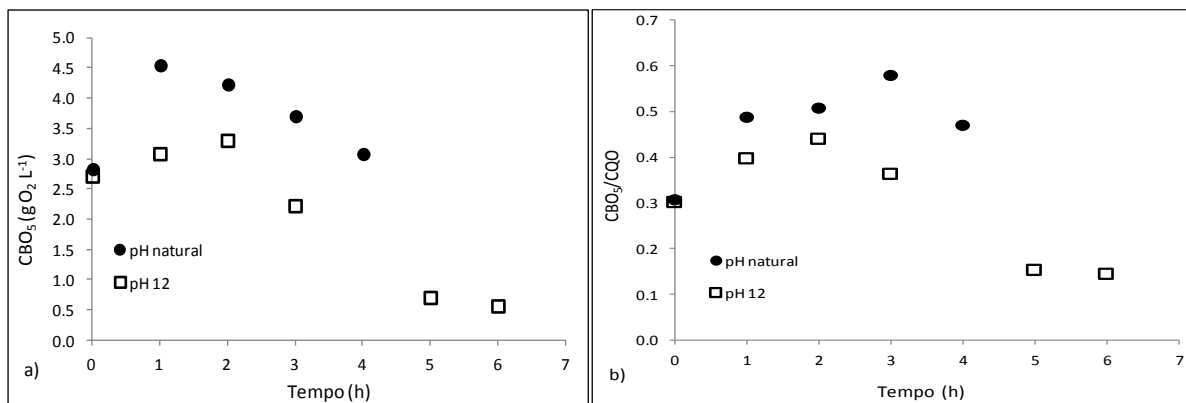


Fig.4.8 - Evolução da CBO₅ e da razão CBO₅/CQO ao longo do tempo de ensaio. a) ilustra o efeito do tempo de tratamento sobre a CBO₅ e b) ilustra o efeito do tempo de tratamento sobre a razão CBO₅/CQO

A pH natural observa-se, um ligeiro aumento da CBO₅ até as 2 h de ensaio, seguindo-se uma diminuição acentuada deste parâmetro partir das 3 h. Este comportamento pode-se dever à existência de componentes inibitórios na amostra, que vão impedir que os microrganismos consigam degradar com sucesso o efluente. Em relação ao pH 12, o aumento da CBO₅ verifica-se apenas até à primeira hora de ensaio, onde se atinge o máximo deste parâmetro, a partir daqui a CBO₅ vem decrescendo nas restantes amostras até ao fim do teste.

De acordo com os dados experimentais, parece existir um aumento inicial da biodegradabilidade até cerca das três horas de ensaio a pH natural, e um decaimento para tempos superiores. Este decaimento pode ficar a dever-se ao aparecimento de produtos de degradação, que inibem a biodegradabilidade.

A conjugação dos diferentes efeitos indica que a ozonização a pH natural apresenta vantagens, já que a biodegradabilidade se vê melhorada, apesar das remoções de CQO e de fenóis ser superior quando o tratamento é realizado a pH básico.

4.3. Oxidação Anódica

Para o estudo deste efluente, as oxidações anódicas foram realizadas a pH natural e a pH 12. Todos os ensaios foram realizados sob as mesmas condições e recorrendo-se a uma diluição do efluente original de 1: 17, o que conduz a uma CQO inicial de 8 g L⁻¹. Devido ao efluente possuir uma condutividade bastante reduzida, foi necessária a adição de um eletrólito suporte, que vai possibilitar a passagem da corrente; o eletrólito adicionado foi o sulfato de sódio (Na₂SO₄, 5 g L⁻¹). Ao longo dos ensaios foram medidos o pH, a condutividade e a diferença de potencial, encontrando-se estes valores no anexo III. Os ensaios foram realizados sob agitação magnética de 200 rpm, utilizando um eléctrodo de BDD com uma área de 8 cm².

Nos ensaios realizados a pH natural, assiste-se a um decréscimo da CQO ao longo do ensaio, o mesmo ocorrendo nos ensaios a pH básico. A figura 4.9 ilustra a evolução da CQO para os ensaios realizados a pH natural e a pH 12. Esta figura evidêcia que a pH 12 a remoção é superior, cerca de 75%, enquanto a pH natural é de 71%. Como a diferença entre as remoções não é muito significativa, pode-se considerar mais vantajoso o ensaio a pH natural, pois evita-se o uso excessivo de reagentes.

Os resultados obtidos para os vários testes, a pH natural e básico, são em seguida apresentados, em separado e com mais detalhe.

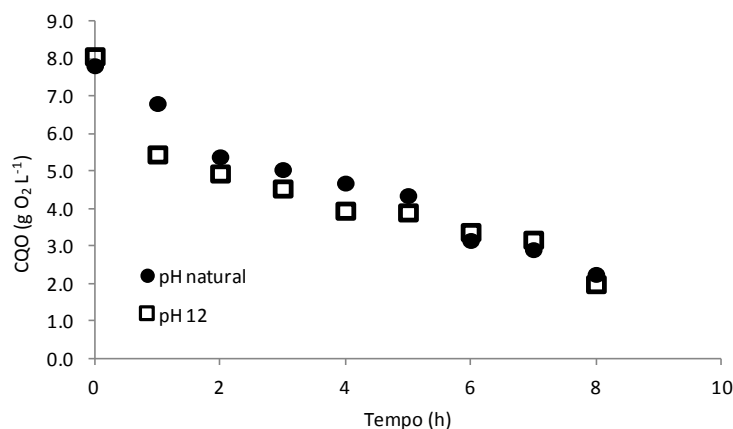


Fig.4.9 - Evolução do CQO nos ensaios de oxidação anódica, para pH natural e pH 12

- Ensaio de oxidação anódica a pH natural:

Na figura 4.10 apresenta-se a evolução da CQO do efluente, ao longo do tratamento para as amostras filtradas (CQO_F) e não filtradas (CQO_NF), antes da respectiva análise. Na filtração usou-se um filtro de microfibras de vidro com tamanho de poro de 1,2 μm .

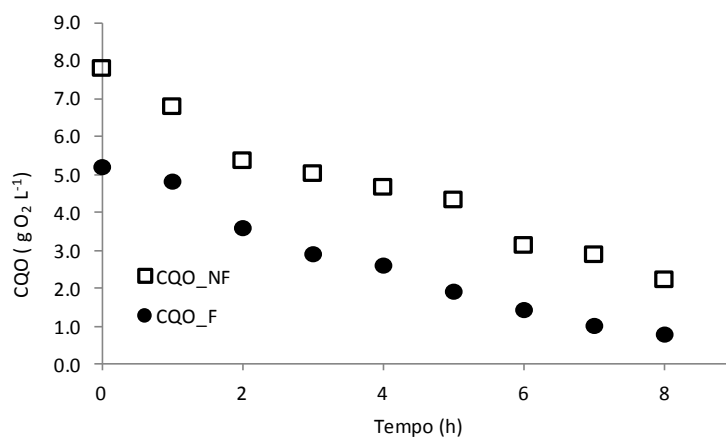


Fig. 4.10 - Evolução da CQO com o tempo de tratamento de oxidação anódica (CQO_NF: CQO antes da filtração; CQO_F: CQO após filtração)

Como se pode observar, a filtração tem um impacto enorme sobre o valor da CQO. Este facto deve-se à retenção dos sólidos suspensos no processo de filtração e evidencia a sua contribuição nas amostras filtradas. De acordo com os dados experimentais obtidos cerca de 37% da CQO total corresponde a sólidos em suspensão. Por outro lado, a remoção de CQO parece seguir uma cinética de ordem zero (como evidencia a figura 4.11), isto é, é praticamente independente da concentração de CQO, o que indica que se está a operar em condições em que o passo limitante é a intensidade de corrente aplicada.

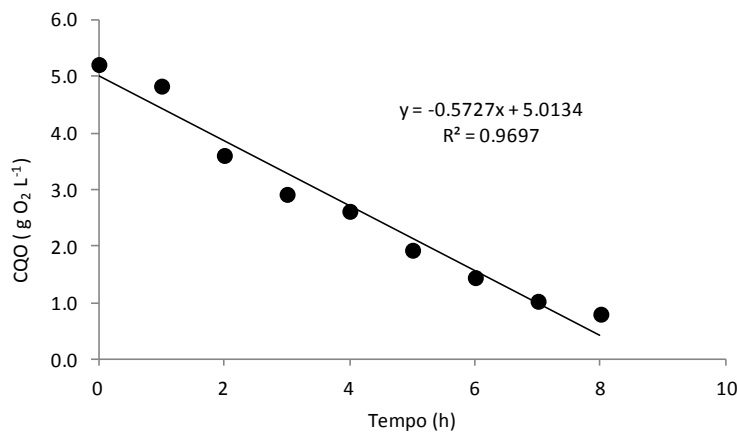


Fig.4.11 - Ajuste dos pontos obtidos para o CQO do efluente filtrado, obtido para o ensaio de oxidação anódica a pH natural

A figura 4.12 ilustra a correspondente evolução para a ozonização e a oxidação anódica, onde se evidenciam algumas diferenças de comportamento, para as amostras não filtradas. Porém, as evoluções relativas até aos tempos disponíveis não parecem ser muito diferentes.

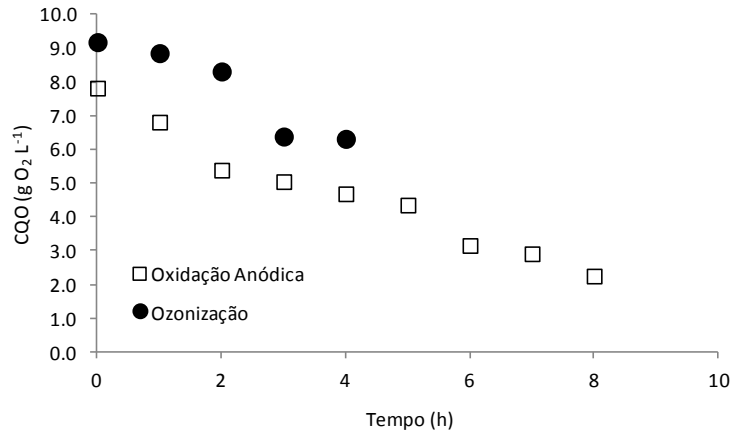


Fig.4.12 - Evolução da CQO com o tempo de tratamento para a ozonização e a oxidação anódica

De facto, usando como referência as 4h, as remoções são de 40% e 31%, respectivamente para a oxidação anódica e a ozonização. Assim a oxidação anódica apresenta melhores resultados para a remoção da carga orgânica deste efluente.

A figura 4.13 mostra a evolução do DOC, com as amostras previamente filtradas, observando-se um decaimento regular de DOC ao longo do tempo de tratamento.

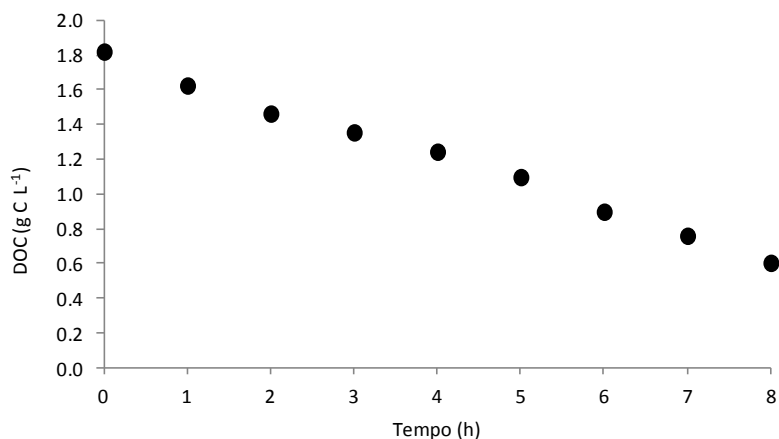


Fig. 4.13 - Evolução do DOC nos ensaios de oxidação anódica, com o efluente

Verifica-se um decréscimo regular do valor de DOC ao longo do tempo de ensaio, em contraste com o ensaio realizado com ozonização, como a figura 4.14 ilustra, para o mesmo efluente. No ensaio realizado com oxidação anódica a remoção obtida, é de cerca de 67 % de DOC.

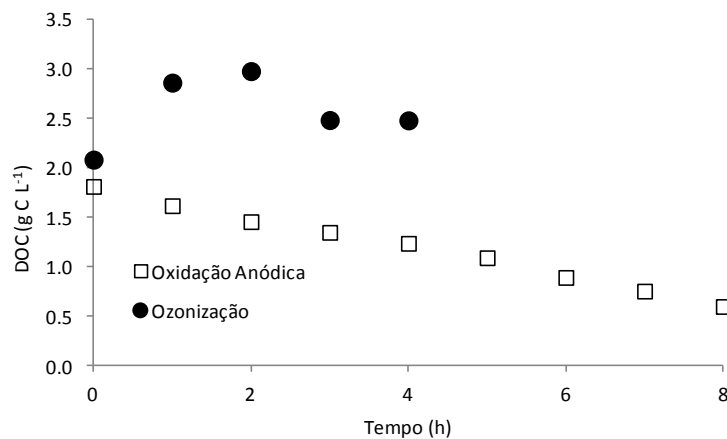


Fig.4.14 - Evolução do DOC ao longo do tempo, para os ensaios realizados com ozonização e com oxidação anódica

Como é notório pelos dados apresentados na figura 4.14, existem bastantes diferenças entre os dois ensaios. Enquanto no ensaio de ozonização se observa um incremento inicial para posteriormente se verificar uma diminuição, no ensaio de oxidação anódica existe uma tendência consistente e acentuada para o decréscimo do valor de DOC ao longo do tempo de tratamento.

O comportamento atípico do ensaio com ozono pode ficar a dever-se à solubilização de material particulado provocado pela acção mecânica do agitador rotor/estator.

Em relação ao teor de fenóis obtido para o ensaio a pH natural e sujeito a uma oxidação anódica, verifica-se uma diminuição significativa como demonstra a figura 4.15.

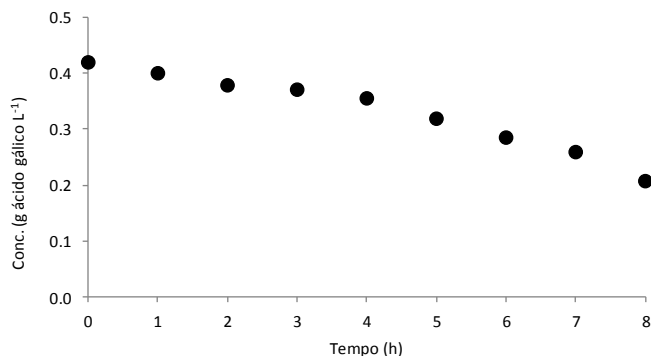


Fig.4.15 - Evolução do teor de compostos fenólicos ao longo do tratamento de oxidação anódica, para o efluente a pH natural

Após sofrer a primeira hora de tratamento com oxidação anódica, o valor inicial do teor de compostos fenólicos decresce gradualmente ao longo do tempo. A remoção verificada para o teor de compostos fenólicos é de 79%.

A figura 4.16 ilustra a evolução ao longo do tempo do teor de compostos fenólicos, para os ensaios de ozonização e oxidação anódica.

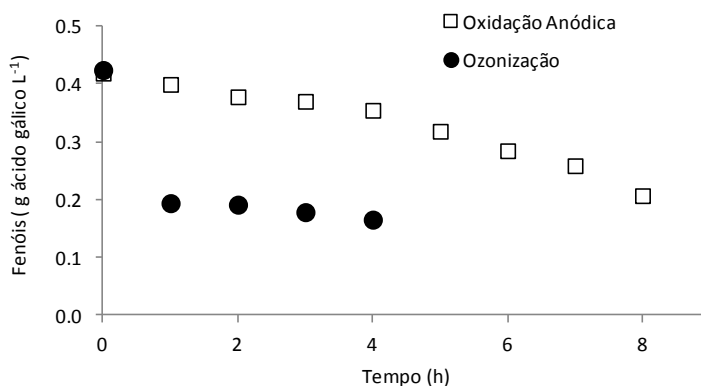


Fig.4.16 - Evolução do teor de compostos fenólicos ao longo do tempo de tratamento com ozonização e oxidação anódica

Pode verificar-se que existe uma maior remoção de compostos fenólicos nos tratamentos com ozonização, face à oxidação anódica. A ozonização apresenta uma remoção de 72% contra os 66% da oxidação anódica.

Em resumo, até este ponto, verifica-se que a oxidação anódica apresenta remoções mais elevadas para a CQO e o DOC, enquanto em termos de compostos fenólicos é a ozonização que apresenta remoções mais elevadas.

Para o efluente oxidado electroquimicamente, realizou-se um teste de biodegradabilidade, usando as amostras não filtradas, para comparação de desempenho com os resultados obtidos para o tratamento com ozono; os resultados estão representados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Biodegradabilidade do efluente após ensaio de oxidação anódica a pH natural

Tempo(h)	OA a pH natural	
	CBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	CBO ₅ /CQO
0	2306	0,295
1	2249	0,330
2	2054	0,381
4	1655	0,353
6	931	0,295
8	678	0,301

Como se pode observar, existe um decréscimo acentuado da CBO₅ com o tempo de tratamento com oxidação anódica, a pH natural. Esta afirmação pode-se confirmar com a observação da figura 4.17, que representa os resultados obtidos para o CBO₅ e para a relação CBO₅/CQO ao longo do tempo de tratamento.

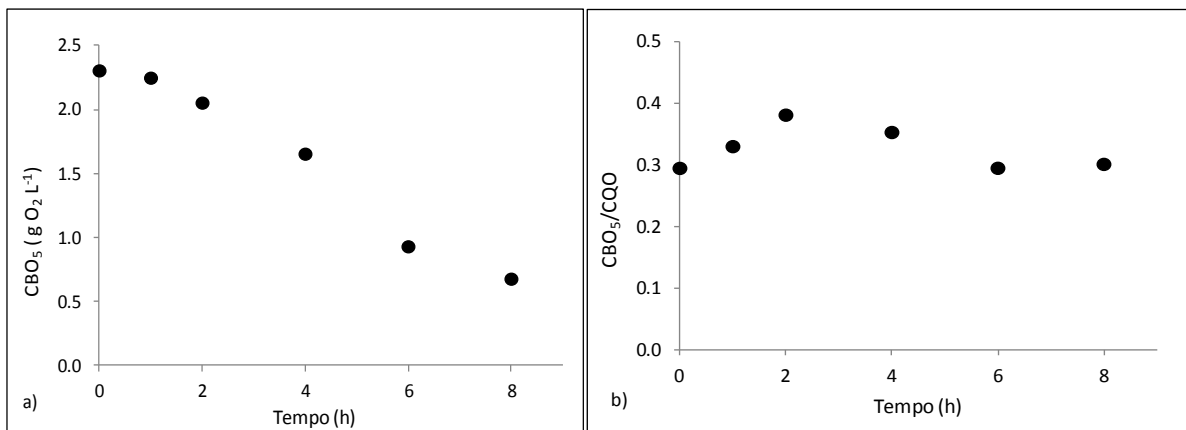


Fig. 4.17 - Evolução da CBO_5 e da razão CBO_5/CQO ao longo do tempo de ensaio a) ilustra o efeito do tempo de tratamento sobre a CBO_5 e b) ilustra o efeito do tempo de tratamento sobre a razão CBO_5/CQO

Verifica-se um aumento deste quociente (CBO_5/CQO) até às 2 h de tratamento, com um valor de biodegradabilidade relativa de 38,1%. Após atingir este máximo, e até às 6 h de ensaio verifica-se um ligeiro decréscimo da razão CBO_5/CQO que poderá estabilizar para tempos mais longos. A formação de produtos de degradação que eventualmente inibem a acção dos microrganismos poderá ser a razão subjacente ao comportamento observado.

Para efeitos de comparação dos dois tipos de tratamento, representou-se as respectivas evoluções na figura 4.17 b).

Observa-se que no tratamento com ozonização é por volta das 4 horas de ensaio que a biodegradabilidade apresenta o seu valor mais elevado, enquanto no tratamento com oxidação anódica é por volta das 2 horas. Verifica-se também que, é no tratamento do efluente por ozonização que resultam os valores de CBO_5/CQO mais elevados, embora à custa de uma CQO mais elevada também.

Em resumo, a oxidação anódica, a pH natural, apresenta vantagens no que se refere a remoções mais elevadas de DOC e CQO enquanto a ozonização possibilita melhorias significativas na remoção do teor de compostos fenólicos e no aumento da biodegradabilidade.

- Ensaios de oxidação anódica a pH 12:

O ensaio realizado a pH 12 não teve ajuste de pH ao longo do tratamento, tendo-se simplesmente iniciado o ensaio com o valor de pH estabelecido. A variação do pH ao longo do ensaio encontra-se no anexo III.

Foram realizados vários testes de controlo às amostras, entre os quais a determinação do valor de carência química de oxigénio, cujos resultados obtidos são apresentados da figura 4.18, que mostra a evolução da CQO do efluente, ao longo do tratamento para as amostras filtradas (CQO_F) e não filtradas (CQO_NF). Nesta filtração usou-se um filtro de microfibra de vidro com tamanho de poro de 1,2 μm .

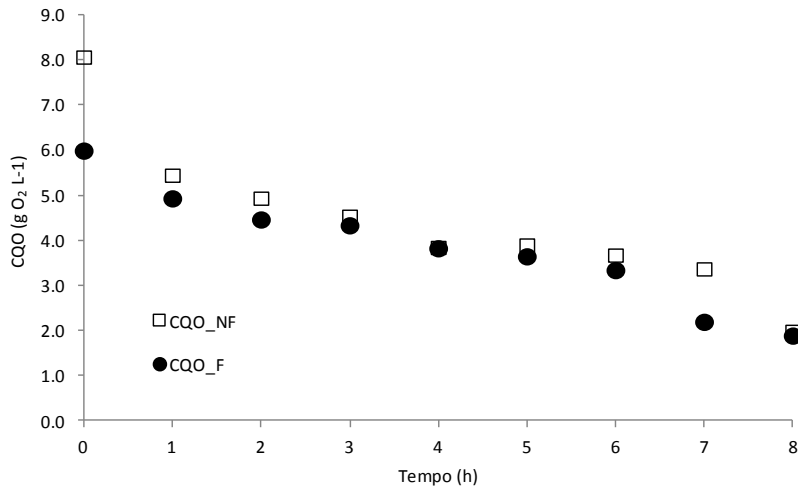


Fig. 4.18 - Evolução da CQO com o tempo de tratamento de oxidação anódica (CQO_NF: CQO antes da filtração; CQO_F: CQO após filtração) para pH 12

Como se pode observar, a filtração tem um impacto enorme nos valores da CQO do efluente inicial, mas perde relevância nas amostras tratadas a pH 12, ao contrário do que se verificou nas amostras tratadas a pH natural (Fig. 4.10). De acordo com os dados experimentais obtidos cerca de 37% do CQO total corresponde a sólidos em suspensão. Os resultados indicam que a pH alcalino haverá uma destruição muito mais eficaz da matéria particulada do que a pH natural. Por outro lado, existe uma certa diferença entre as amostras filtradas e não filtradas para os diferentes pH, verificando-se que a pH natural existem maiores diferenças entre elas, do que a pH básico, isto é, a manipulação do efluente, em termos de pH, introduz alterações significativas no comportamento do efluente sujeito aos tratamentos. A remoção obtida neste tratamento para as amostras não filtradas foi de 75%, enquanto no tratamento por oxidação anódica e a pH natural era de 71%, verificando-se que a pH básico a remoção é maior. Contudo, mas este facto, por não apresentar uma diferença tão significativa, não permite preferir a oxidação anódica a pH básico ao tratamento realizado a pH natural.

A figura 4.19 ilustra a correspondente evolução para a ozonização e oxidação anódica, onde se evidencia a diferença de comportamento, para as amostras não filtradas.

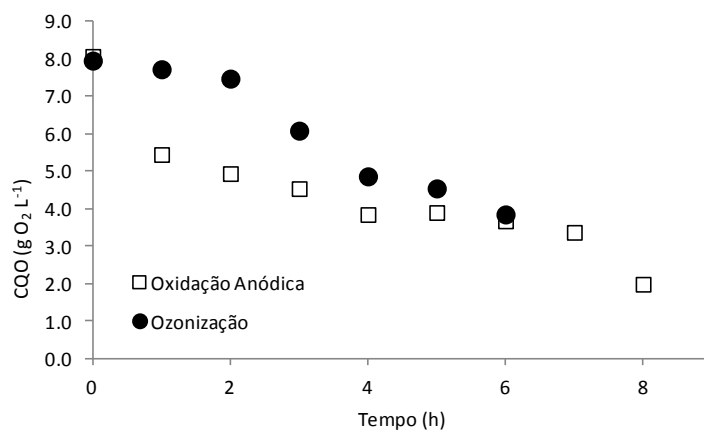


Fig.4.19 - Evolução da CQO com o tempo de tratamento para a ozonização e a oxidação anódica, a pH 12

Com é ilustrado na figura 4.19, verifica-se uma maior remoção para o tratamento com oxidação anódica (75%) do que com a ozonização (51%). Esta diferença pode dever-se ao facto do tempo de tratamento de ozonização ter sido inferior, cerca de 4h em oposição às 8h de tratamento com a oxidação anódica. Assim, para este efluente o tratamento com oxidação anódica apresenta com melhores resultados, para a remoção de carga orgânica.

A figura 4.20 mostra a evolução do DOC, observando-se um decaimento regular de DOC ao longo do tempo de tratamento.

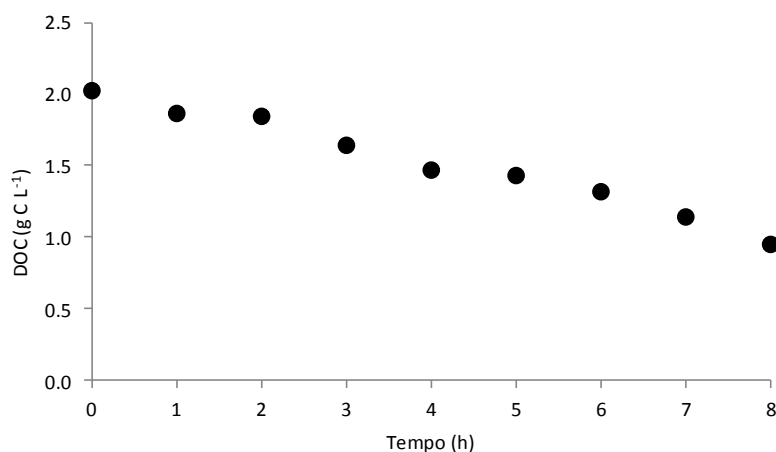


Fig. 4.20 - Evolução do DOC nos ensaios de oxidação anódica, com o efluente a pH 12

Verifica-se um decréscimo regular, do valor de DOC ao longo do tempo de ensaio, em contraste com o ensaio realizado com ozonização, como a figura 4.21 ilustra, para o mesmo efluente. No ensaio realizado com oxidação anódica a pH inicial alcalino a remoção obtida é de cerca de 53% de DOC (ao fim de 4h de ensaio), um valor mais baixo do que o obtido na oxidação anódica a pH natural, que foi de 42%, para o mesmo tempo de tratamento, isto é, verifica-se que com o aumento do pH do efluente as suas características são de tal maneira alteradas que quanto mais básico for o pH menor é a mineralização que os compostos sofrem.

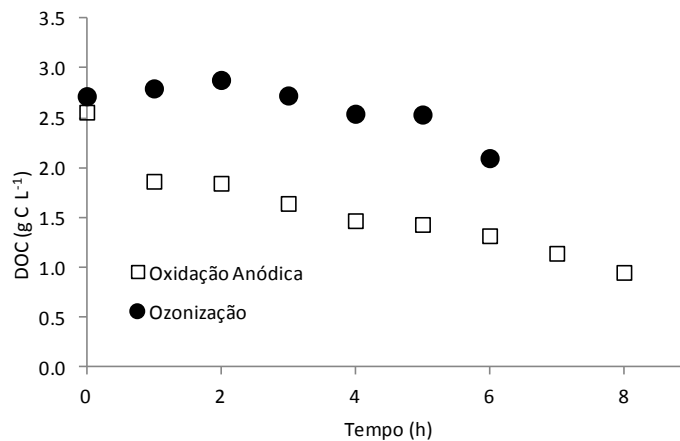


Fig.4.21 - Evolução do DOC ao longo do tempo, para os ensaios realizados com ozonização e com oxidação anódica

Como se verifica pela apresentação da figura 4.21, existem bastantes diferenças entre os dois ensaios. Enquanto no ensaio de ozonização se verificam algumas variações ao longo do tempo, no ensaio de oxidação anódica, existe uma tendência para o decréscimo do valor de DOC ao longo do tempo de tratamento; tal facto, pode dever-se à existência de partículas sólidas em suspensão, de dimensões muito reduzida e que não ficam retidas no filtro, que vão interferir com a medição deste parâmetro.

Em relação ao teor de fenóis obtido para o ensaio a pH inicial alcalino e sujeito a uma oxidação anódica, verifica-se uma diminuição significativa, como demonstra a figura 4.22.

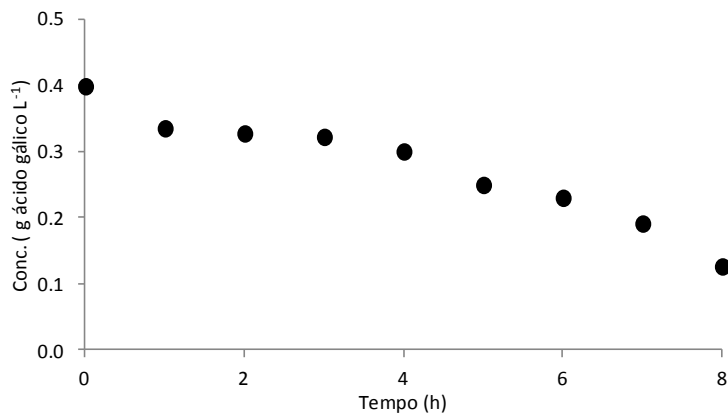


Fig.4.22 - Evolução do teor de compostos fenólicos ao longo do tratamento de oxidação anódica, para o efluente a pH 12

Verifica-se, inicialmente, que o valor de compostos fenólicos é relativamente elevado. Após sofrer a primeira hora de tratamento com oxidação anódica, este valor decresce ligeiramente, tornando-se a restante evolução ao longo do tempo constante. A remoção verificada para o teor de compostos fenólicos é de 87%. Portanto o tratamento do efluente a pH básico promove o aumento da remoção do teor em compostos fenólico, a contrastar com a diminuição da remoção de DOC.

A figura 4.23 ilustra a evolução ao longo do tempo do teor de compostos fenólicos, para os ensaios de ozonização e de oxidação anódica a pH básico.

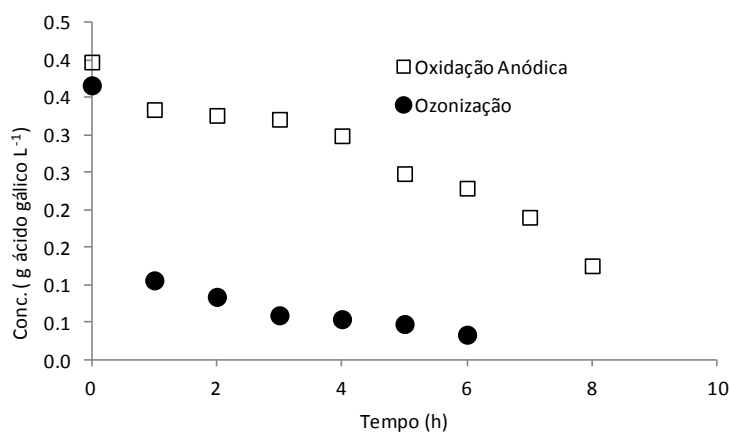


Fig.4.23 - Evolução do teor de compostos fenólicos ao longo do tempo de tratamento com ozonização e oxidação anódica a pH 12

Pode verificar-se que existe uma maior remoção de compostos fenólicos nos tratamentos com ozonização. Para além dos valores finais obtidos ao fim de um determinado tempo de tratamento, as velocidades também são bastante diferentes. Os resultados parecem indicar que o ozono, mesmo em meio alcalino, é mais selectivo e ataca preferencialmente os compostos fenólicos (que também estarão dissociados), enquanto o tratamento electroquímico será menos eficaz a este respeito.

Em resumo, até este ponto, verifica-se que a oxidação anódica apresenta remoções mais elevadas para CQO e DOC, enquanto em termos de compostos fenólicos, é a ozonização que apresenta remoções mais elevadas.

Relativamente aos testes de biodegradabilidade, os resultados obtidos para o tratamento electroquímico estão representados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Biodegradabilidade do efluente após ensaio de oxidação anódica a pH 12

OA a pH 12		
Tempo(h)	CBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	CBO ₅ /CQO
0	2,55	0,316
1	2,15	0,395
2	2,29	0,464
4	2,09	0,461
6	1,34	0,365
8	1,06	0,535

Como se pode observar, existe um decréscimo da CBO₅ ao longo do tempo, para o tratamento do efluente com oxidação anódica, a pH 12 (ver figura 4.23 a).

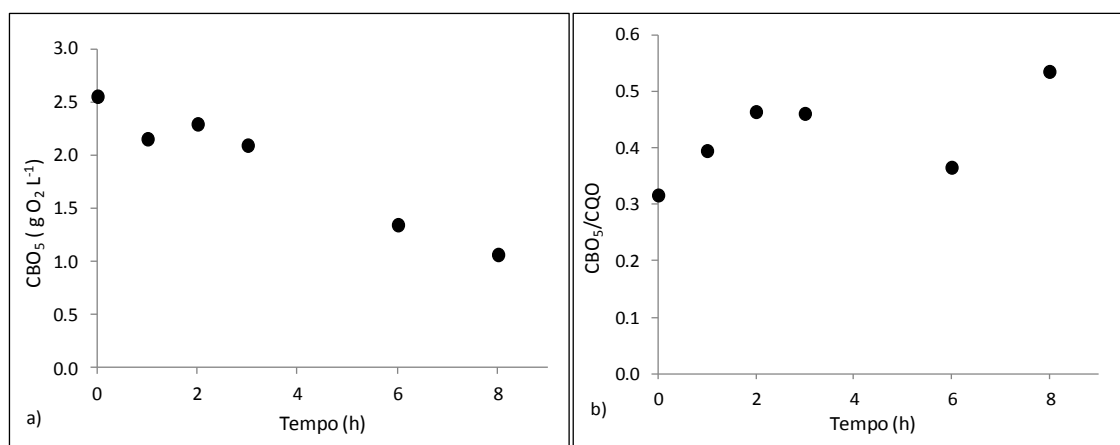


Fig. 4.23 - Evolução da CBO₅ e da razão CBO₅/CQO ao longo do tempo de ensaio. a) ilustra o efeito do tempo de tratamento sobre a CBO₅ e b) ilustra o efeito do tempo de tratamento sobre a razão CBO₅/CQO

Relativamente à evolução da razão CBO_5/CQO ao longo do tempo, verifica-se que existe uma melhoria da biodegradabilidade, apesar da mineralização que o efluente sofreu previamente. Isto significa que sobre a remoção de CQO por oxidação anódica é possível remover CQO por oxidação aeróbia a um bom ritmo e com uma extensão razoável. De notar que um efluente com uma razão CBO_5/CQO superior a 50% é considerado facilmente biodegradável.

Verifica-se um aumento do quociente CBO_5/CQO até às 2 h de tratamento, sendo às 2h a biodegradabilidade relativa máxima (46,4%). Após atingir este máximo, e até às 6 h de ensaio verifica-se um ligeiro decréscimo da razão CBO_5/CQO , que volta novamente a aumentar, muito ligeiramente, às 8h de tratamento, como se pode verificar pela figura 4.23b.

Para uma melhor comparação entre os dois tipos de tratamento, e qual o que melhor promove a biodegradabilidade, procedeu-se à realização de um gráfico que compara os dois resultados obtidos e que a figura 4.24 ilustra.

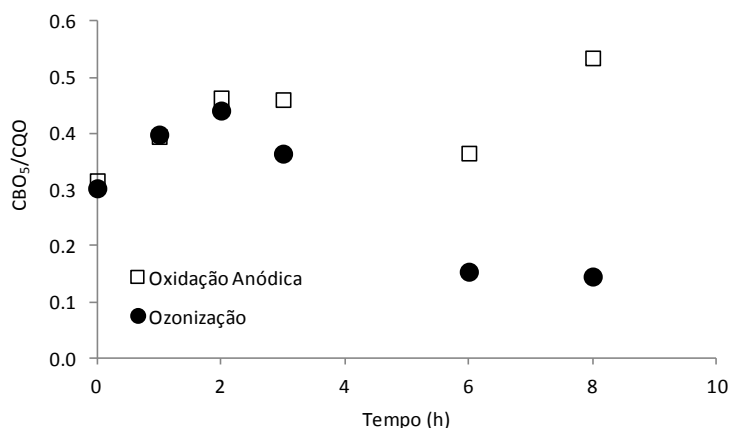


Fig. 4.24 - Efeito do tempo de tratamento sobre a razão CBO_5/CQO para os diferentes métodos

Observa-se que no tratamento com ozonização é por volta das 2 horas de ensaio que a biodegradabilidade apresenta o seu valor mais elevado, ocorrendo o mesmo no tratamento com oxidação anódica. Verifica-se também que, é no tratamento do efluente por oxidação anódica a pH alcalino que resultam os valores de CBO_5/CQO mais elevados; a comparação dos resultados obtidos a pH natural e a pH alcalino indicam que esta última é mais eficaz. Esta superioridade mantém-se na comparação com o ozono.

Portanto, a oxidação anódica, a pH 12, apresenta vantagens no que se refere a remoções mais elevadas de DOC, de CQO e, neste caso, de biodegradabilidade, enquanto a ozonização possibilita melhorias significativas na remoção do teor de compostos fenólicos.

4.4. Electrocoagulação

O teor de sólidos no efluente objecto de estudo é extremamente elevado. De facto, o teor de sólidos, quer suspensos, quer voláteis ou não voláteis, e até mesmo dissolvidos, que estão presentes no efluente impedem, pelo menos em parte, uma acção mais eficaz dos processos de oxidação avançada aplicados. Daí surge a ideia de remoção destes sólidos. É nesse contexto que se propõe efectuar um pré-tratamento de electrocoagulação ao efluente, de forma a remover os sólidos suspensos e dissolvidos e, eventualmente, diminuir a carga orgânica, antes do tratamento com os POAs. Assim, foi efectuado um estudo com vista à optimização das condições operacionais da EC, utilizando o efluente diluído com um valor de CQO de 8 g L^{-1} , fazendo-se variar os seguintes parâmetros: o pH, a intensidade de corrente aplicada, o tempo de electrocoagulação e a quantidade electrólito (Na_2SO_4).

As figuras que em seguida vão ser apresentadas representam os resultados obtidos para estes estudos. É necessário ter em consideração que após a realização da electrocoagulação, todas as amostras são centrifugadas e apenas posteriormente é que vão ser analisadas.

- Efeito da quantidade de electrólito

O electrólito suporte numa célula electroquímica é muito importante, já que na sua ausência a resistência é elevada e não ocorre o processo electroquímico. Hernández-Ortega et al. (2010) sugerem que o valor mínimo de condutividade deverá ser cerca de $500 \mu\text{S cm}^{-1}$. Como o efluente estudado apresentava um valor de condutividade baixo, foi necessário a adição de sulfato de sódio. Assim, foram testadas duas concentrações diferentes deste sal, 5 e 10 g L^{-1} .

A figura 4.25 mostra o efeito da adição de diferentes quantidades de sulfato de sódio na redução da CQO, do DOC e no teor em compostos fenólicos totais.

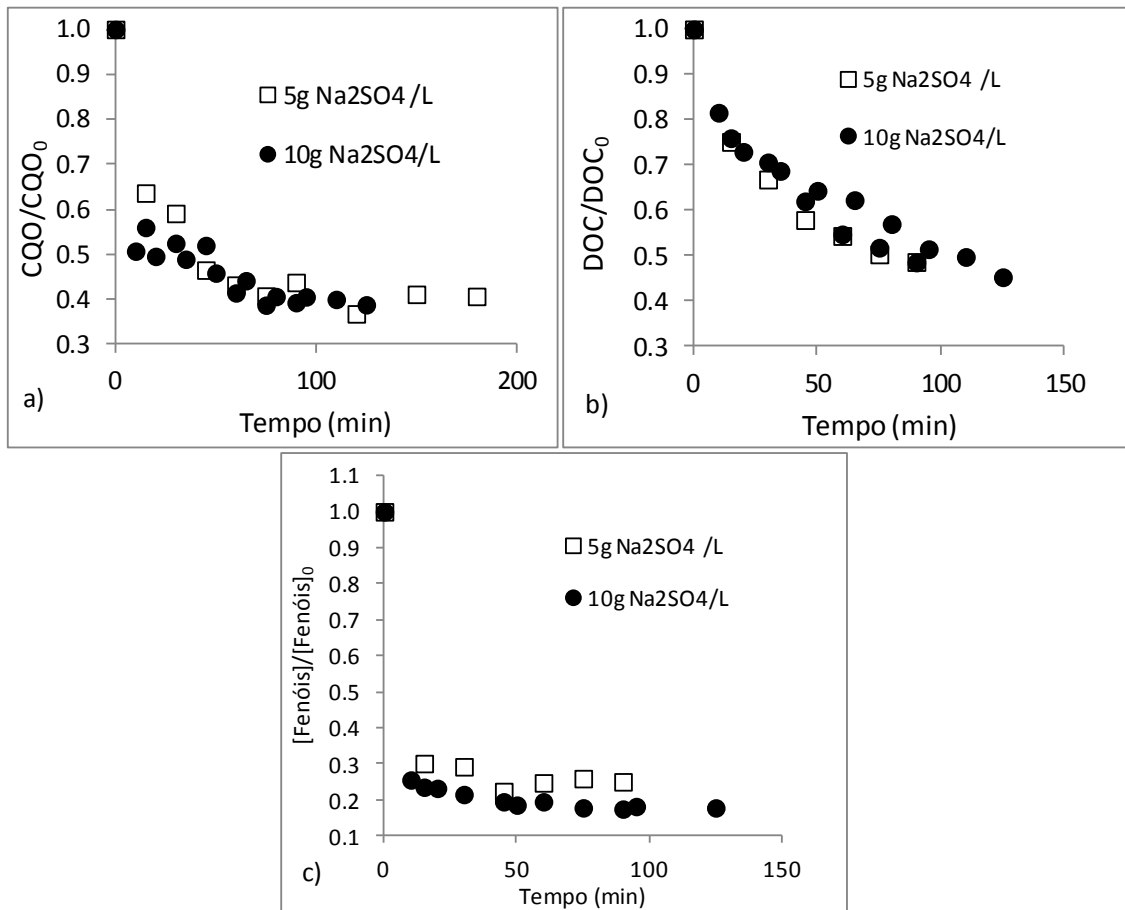


Fig.4.25 - Efeito da concentração do electrólito sobre a variação de: (a) CQO/CQO₀ (b) DOC/DOC₀ e (c) teor de compostos fenólicos ([Fenóis]/[Fenóis]₀) ao longo do tempo de tratamento.

Como é possível verificar pela análise dos gráficos, as variações dos três parâmetros estudados são muito semelhantes para as duas concentrações de electrólito estudadas. Onde se conclui que a quantidade de Na₂SO₄ mais adequada será de 5 g L⁻¹ de efluente. Em relação ao tempo, pela análise da variação de DOC verifica-se ser necessário um tempo de ensaio de 120 minutos. São estas as condições iniciais que vão permitir obter uma remoção mais elevada, neste caso cerca de 60 %.

O decaimento da CQO é relativamente mais acentuada na fase inicial da EC do que o do DOC. No caso dos fenóis, existe uma diminuição muito abrupta nos primeiros 15 min de ensaio em comparação a resultados obtidos para a CQO e o DOC. Estes resultados parecem sugerir que a electrocoagulação é bastante eficiente para a remoção de fenóis, muito provavelmente devido à sua precipitação e a adsorção à superfície dos flocos formados durante electrocoagulação. Após a meia hora inicial observa-se que a diminuição do teor de fenóis tem tendência para estabilizar e formar um patamar.

- Efeito da intensidade de corrente

Para o estudo do efeito da intensidade de corrente aplicada, foram realizados ensaios a três valores de intensidade de corrente: 1,5 A, 2 A e 2,5 A. A variação ao longo do tempo de ensaio dos valores normalizados de CQO, DOC e concentração de compostos fenólicos são apresentados na figura 4.26.

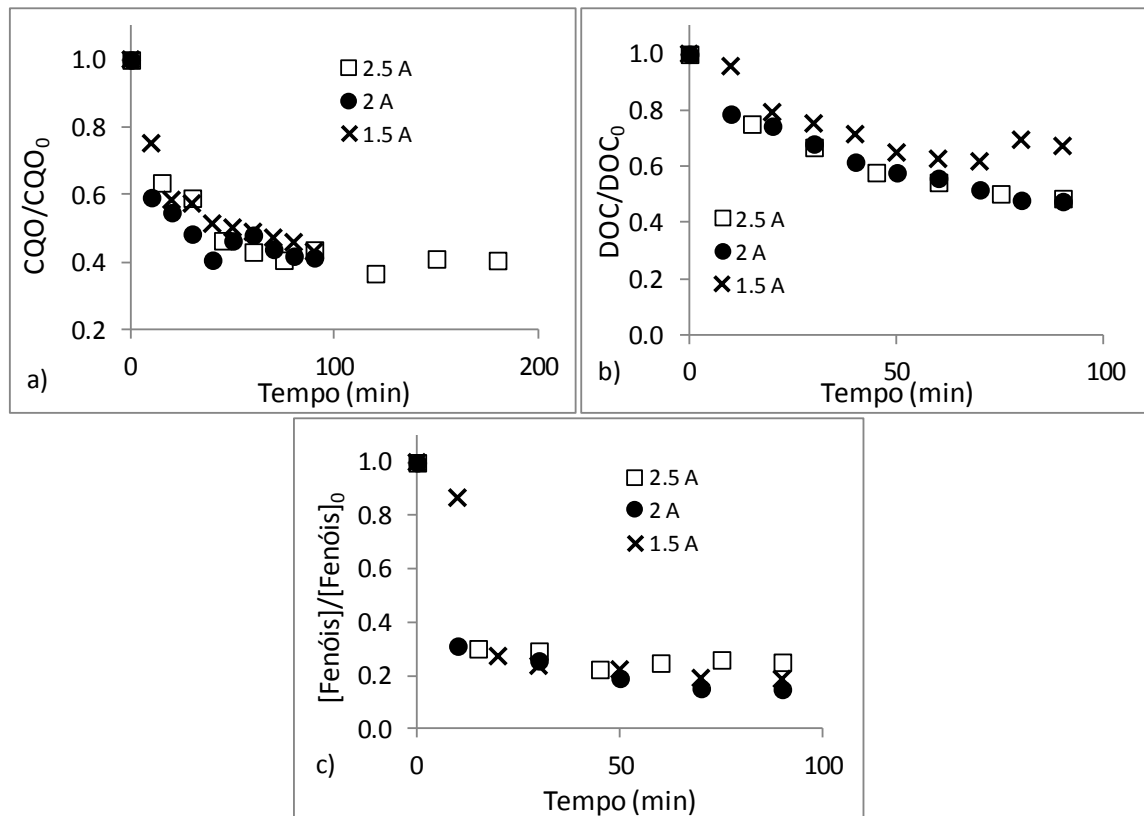


Fig.4.26 - Efeito da intensidade de corrente sobre a variação de: (a) CQO/CQO₀ (b) DOC/DOC₀ e (c) teor de compostos fenólicos ([Fenóis]/[Fenóis]₀) ao longo do tempo de tratamento

A redução do CQO aumenta quando se passa de 1,5 A para 2 A. No entanto, quando se aumenta a intensidade de corrente para 2,5 A não se observa um melhoramento significativo nas remoções dos vários parâmetros estudados. Tendo em conta que a utilização de correntes mais elevadas significa um aumento da quantidade de ferro produzido, o que se traduz num aumento do custo do processo, sem que com isso haja ganhos em termos de redução de CQO, vai optar-se pela intensidade de corrente intermédia.

A aplicação da intensidade 1,5 A foi considerada menos favorável pois apresenta remoções mais baixas, quando comparadas com as outras. Estas constatações são corroboradas pelos resultados obtidos para o DOC figura 4.26 (b).

Em relação ao teor em compostos fenólicos figura 4.26 (c), constata-se que para a intensidade de corrente mais baixa a redução destes compostos ao final de 15 min de EC é muito inferior à observada para as outras intensidades de correntes estudadas.

Assim sendo, deste estudo, pode concluir-se que da aplicação de intensidade de corrente mais eficaz é a de 2 A e, por outro lado, é cada vez mais evidente que o tempo ideal de electrocoagulação deverá ser de 30 min.

- Efeito do pH:

O pH inicial do efluente é um factor importante que pode influenciar o desempenho da EC. Foi efectuado um estudo da EC do efluente com diferentes valores de pH inicial, pH natural, 2,5, 6 e 9. A evolução temporal normalizada da CQO encontra-se representada na figura 4.27.

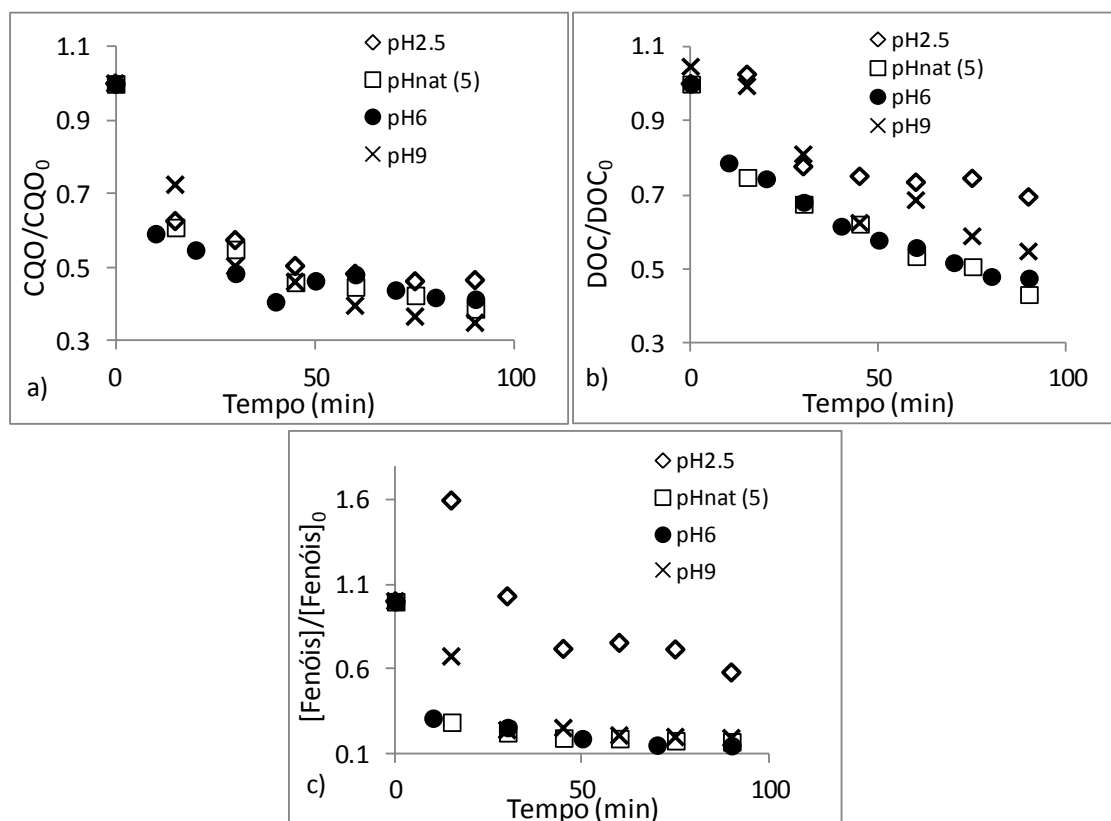


Fig.4.27 - Efeito do pH inicial do efluente sobre a variação de: (a) CQO/CQO₀ (b) DOC/DOC₀ e (c) teor de compostos fenólicos ([Fenóis]/[Fenóis]₀) ao longo do tempo

Como se pode observar na Figura 4.27 (a), não existem diferenças muito significativas no que diz respeito ao decaimento do CQO relativo nos ensaios realizados a diferentes pH. Na tabela 4.6 encontram-se as percentagens de remoção dos diferentes parâmetros estudados ao fim de 30 min de ensaio, para os diferentes valores de pH inicial. Verifica-se que, em termos globais, os melhores valores de remoção foram obtidos para pH natural e pH 6.

Assim, opta-se pela escolha do pH natural evitando gastos de reagente na manipulação do pH do efluente. Outro facto relevante que se tem que ter em consideração é o tempo de duração do ensaio.

Os fenóis tornam-se um caso muito especial de estudo no que diz respeito à aplicação da electrocoagulação. Regra geral, em todas as condições estudadas tem-se verificado uma acentuada remoção dos fenóis nos primeiros 15 min de ensaio, com tendência a estabilizar por volta dos 30 min. Este ensaio não foi excepção, como se pode verificar pela observação da figura 4.27(c), pois todos os ensaios apresentam um acentuado decréscimo, à excepção do ensaio a pH ácido. Na determinação do teor de fenóis, verificou-se que após 15 minutos de EC em vez do valor de absorvância diminuir, aumentava. Tal facto deve-se à dificuldade de sedimentação dos sólidos desta amostra aquando da sua centrifugação, em que não foi possível a separação em duas fases.

A tabela 4.6 resume sucintamente as remoções obtidas para CQO, DOC e fenóis para o estudo do pH, permitindo o reforço da ideia de que é a pH natural que se obtêm os melhores resultados.

De acordo com a tabela 4.26, mais uma vez verifica-se que é o ensaio a pH natural que apresenta as melhores remoções de CQO e DOC, na ordem dos 30 %.

Tabela 4.6 - Percentagem de remoção de CQO, DOC e teor de compostos fenólicos obtida para os ensaios realizados a diferentes pH

	% Remoção		
	CQO	DOC	Fenóis
pH natural	32	33	78
pH 2,5	22	22	-
pH 6	31	31	74
pH 9	19	19	76

Assim, conclui-se que as melhores condições operacionais para utilizar na electrocoagulação do efluente estudado são:

- pH natural
- Intensidade de corrente: 2 A
- Tempo de ensaio: 30 minutos
- Quantidade de electrólito: 10 g Na₂SO₄/ L

- Determinação da Biodegradabilidade:

Após a determinação das condições óptimas para a realização da electrocoagulação, realizou-se um teste de biodegradabilidade, para avaliar o potencial desta técnica para aumentar a biodegradabilidade deste efluente. Assim, realizou-se uma electrocoagulação com a duração total de 1 hora, com recolha de amostras em intervalos de 15 min.. Foram efectuadas, igualmente, medidas de CQO, TOC e determinação da concentração de fenóis total, estando os resultados compilados no anexo III.

Os resultados obtidos para o teste de biodegradabilidade, CBO₅ e razão CBO₅/CQO encontram-se apresentados na tabela 4.7 e na figura 4.28.

Tabela 4.7 - Teste de biodegradabilidade, após electrocoagulação

Tempo (min)	CBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	CBO ₅ /CQO
0	4759	0,526
15	2868	0,525
30	1901	0,394
45	1943	0,420
60	1526	0,349

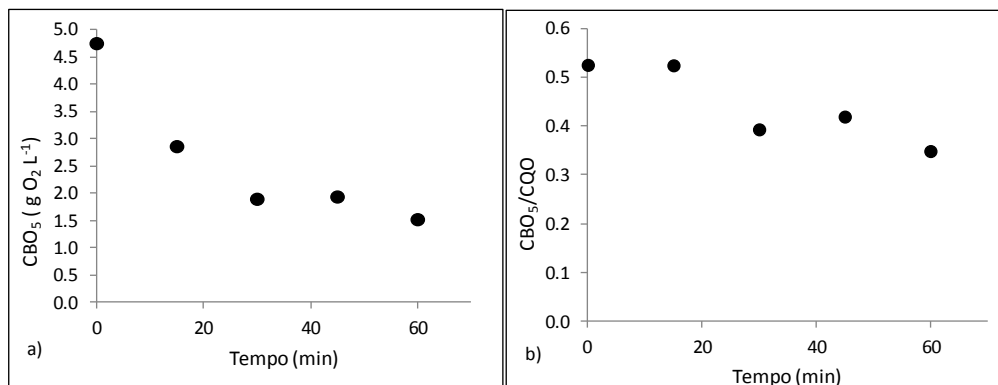


Fig.4.28 - Evolução ao longo do tempo de tratamento de electrocoagulação, com condições optimizadas: (a) da CBO_5 e (b) da razão CBO_5/CQO

Como se pode verificar, existe um decréscimo significativo de CBO_5 ao longo do ensaio, o que se traduz não num melhoramento da biodegradabilidade, mas sim numa redução deste parâmetro. Tal pode dever-se ao facto de ao introduzirmos ferro para o sistema, aquando da realização do ensaio de electrocoagulação, se estar a piorar as condições para que os microrganismos degradem as amostras. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se uma diminuição da biodegradabilidade do efluente. Deve referir-se, no entanto, que os valores da razão CBO_5/CQO obtidos para os tempos zero e 15 minutos são anormalmente elevados, face aos restantes resultados obtidos ao longo deste trabalho, e devem, no futuro, ser objecto de confirmação.

Assim, como conclusão podemos dizer que a utilização da EC para o tratamento desta água ruça permitiu remoções elevadas de compostos fenólicos na ordem dos 80% num curto período de tempo e remoções de CQO e TOC na ordem dos 40%. Relativamente ao efeito sobre a biodegradabilidade, os resultados obtidos apontam para uma diminuição deste parâmetro, mas os resultados carecem de confirmação.

4.5. Processos Combinados

O efluente proveniente da electrocoagulação realizada nas condições optimizadas, apresentadas na secção anterior, foi tratado por oxidação anódica e por ozonização. Assim, de seguida serão apresentados os resultados obtidos nestes processos combinados.

Na figura 4.29 estão representadas as variações da percentagem de remoção de CQO, DOC e da concentração de compostos fenólicos ao longo do tempo, para o ensaio em que o efluente foi submetida a um pré-tratamento de EC e, posteriormente, o efluente resultante deste tratamento foi tratado por oxidação anódica com um ânodo de BDD.

A oxidação anódica com o ânodo de BDD parece ser uma etapa de refinamento para melhorar a qualidade do efluente proveniente da EC, especialmente em termos de remoção de CQO e de DOC. Assim, a combinação dos dois métodos no tratamento da água ruça permitiu uma percentagem de remoção de CQO e de TOC de 80 e 67%, respectivamente.

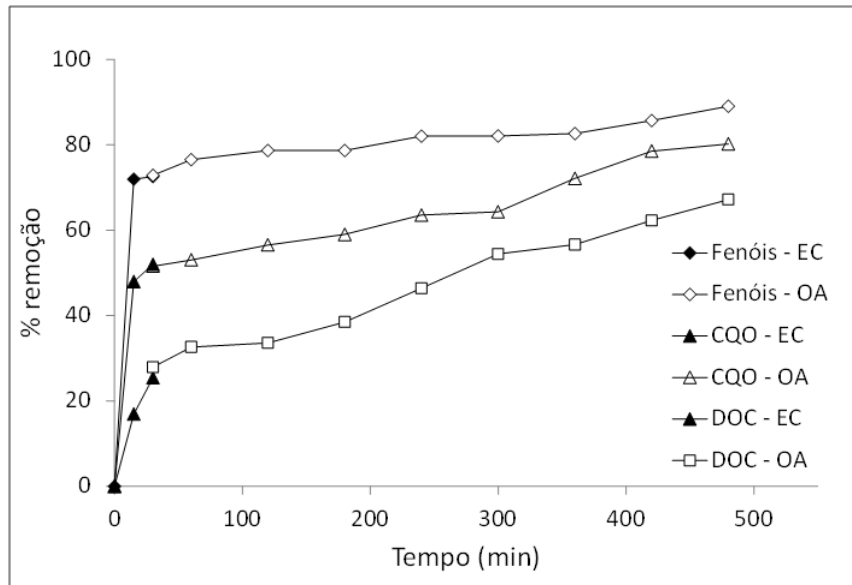


Fig. 4.29 - Percentagem de remoção de CQO, DOC e compostos fenólicos ao longo do tempo do tratamento combinado de electrocoagulação com oxidação anódica com ânodo de BDD.



Fig. 4.30 - Amostras obtidas após a realização do processo combinado (EC - oxidação anódica). Da esquerda para a direita: as três primeiras amostras são os tempos 0,15 e 30 minutos de EC; as duas últimas amostras correspondem à 1h e 8h de oxidação anódica.

Na figura 4.30 apresenta-se uma imagem do efluente inicial e de amostras obtidas durante a EC e na OA. É notória a diferença de coloração desde o efluente tal qual, até ao efluente no fim de tratamento. Inicia-se o ensaio com um efluente de coloração avermelhada, que coloração varia consoante o pH (se o pH for ácido, a coloração tende para o vermelho barro, se o pH for básico, a cor do efluente altera-se para o verde escuro), e termina-se o ensaio combinado com uma efluente sem qualquer tipo de coloração, visível a olho nu, e praticamente incolor.

O mesmo efluente foi submetido a um tratamento em que se combinou a EC com a ozonização. Na figura 4.31 apresentam-se os resultados obtidos para os vários parâmetros monitorizados ao longo do tratamento.

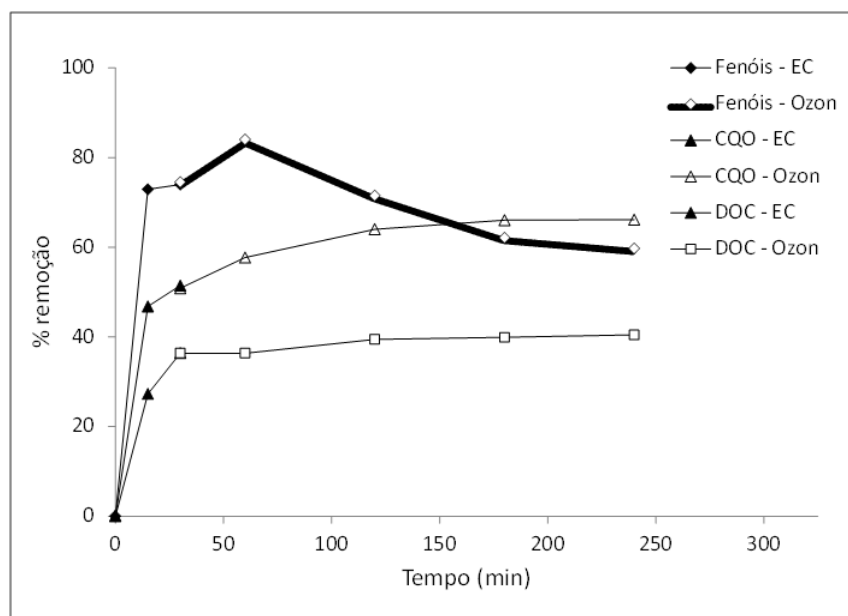


Fig. 4.31 - Percentagem de remoção de CQO, DOC e teor em compostos fenólicos ao longo do tempo nos tratamentos combinados: electrocoagulação e ozonização

Pela observação da figura 4.31, verifica-se que existe uma tendência menor para a remoção da CQO na ozonização quando comparada com a oxidação anódica. Na realidade, a carga de ozono aplicada equivale a 4 h de oxidação anódica e, efectivamente, os valores obtidos na ozonização são semelhantes aos obtidos para as 4 h de oxidação anódica. Contudo, na ozonização a taxa de variação da CQO é menor do que a da oxidação anódica, o que nos leva à conclusão que, para uma carga de ozono equivalente a 8 h, a ozonização apresentaria remoções inferiores. No que diz respeito ao TOC, existe uma diminuição muito reduzida deste parâmetro ao longo do ensaio, verificando-se mesmo a formação de um patamar.

A remoção que se verifica apenas no ensaio de ozonização é de 7% enquanto no processo global a percentagem de remoção ronda os 40%. Relativamente aos compostos fenólicos, o seu comportamento no estágio de ozono é o oposto do que se tinha vindo a observar nos ensaios isolados. É verificável que até 1 h de ozonização, onde o efluente mudou de cor, porque passou de pH básico para pH ácido, existe uma remoção adicional de compostos fenólicos, mas posteriormente o seu teor aumenta gradualmente (i.e., diminuí a remoção); de notar que após hora e meia de aplicação de ozono o efluente voltou à cor que apresentava inicialmente.

Assim, pode concluir-se que o processo combinado de EC seguida de oxidação anódica apresenta melhores resultados a nível global do que o processo combinado de EC e ozonização; para além das remoções em termos de CQO e DOC serem superiores, a OA promove a mineralização acentuada dos poluentes orgânicos solúveis. Neste caso, a eliminação dos compostos fenólicos é efectuada sobretudo durante a electrocoagulação.

- Determinação da Biodegradabilidade

Após a aplicação dos processos combinados, procedeu-se à determinação da biodegradabilidade dos efluentes tratados. A tabela 4.8 mostra os valores obtidos para a CBO_5 e para a razão CBO_5/CQO , nos 2 ensaios.

Tabela 4.8- Efeito do tempo de tratamento após electrocoagulação sobre a CBO_5 e a razão CBO_5/CQO

EC- Oz.			EC-OA		
Tempo (h)	CBO_5 ($mg\ O^2\ L^{-1}$)	CBO_5/CQO	Tempo (h)	CBO_5 ($mg\ O^2\ L^{-1}$)	CBO_5/CQO
0	2304	0,563	0	2660	0,561
1	1933	0,549	1	2690	0,572
2	1911	0,639	2	2350	0,539
4	1490	0,529	5	1735	0,514
			8	930	0,495

Como se pode observar, existe, em ambos os ensaios combinados, uma diminuição do valor da CBO_5 durante o tempo de tratamento. A figura 4.32 ilustra essa evolução para o processo combinado de electrocoagulação seguida de oxidação anódica e EC seguida de ozonização.

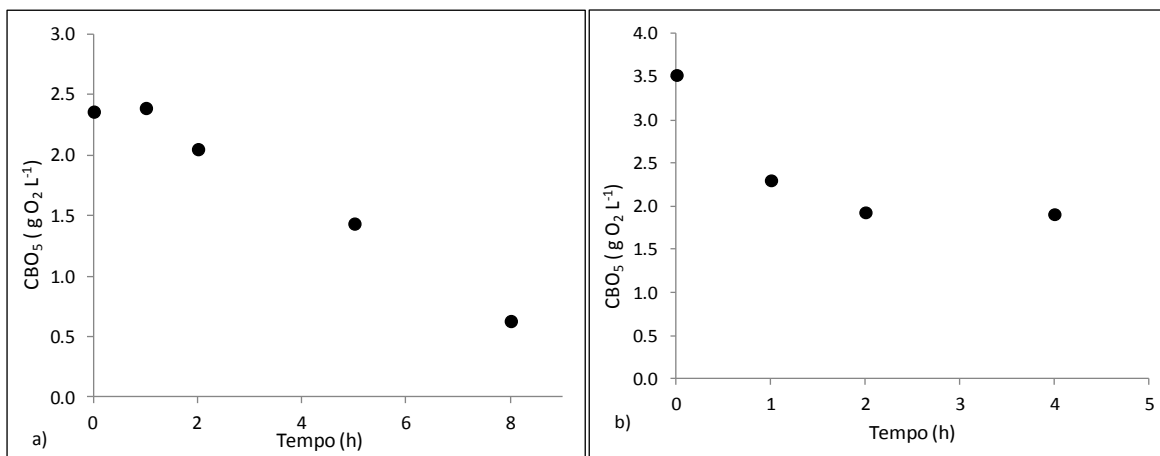


Fig. 4.32 - Evolução da CBO₅ ao longo do tempo de tratamento do processo combinado: (a) EC - Oxidação anódica e (b) EC - Ozonização

Como se pode observar, pela figura 4.32 (a), cerca de 1h após o início do tratamento existe um ligeiro aumento, muito pouco significativo do valor da CBO₅, para em seguida diminuir logo de imediato. Na figura 4.32 (b) observa-se um decréscimo acentuado da CBO₅ até as 2h, seguindo-se um ligeiro aumento por volta das 4h de tratamento, isto é, por volta deste tempo de tratamento, a amostra já está de tal maneira oxidada, que se torna ligeiramente mais fácil para os microrganismos continuarem a degradação, isto sem se verificar um aumento da biodegradabilidade relativamente à amostra inicial, ou seja, continua a não ser vantajoso, apenas em termos de CBO₅ a utilização da electrocoagulação como pré-tratamento.

Assim sendo, a figura 4.33 ilustra os resultados obtidos, para a biodegradabilidade, dos ensaios combinados de electrocoagulação seguida de ozonização ou oxidação anódica.

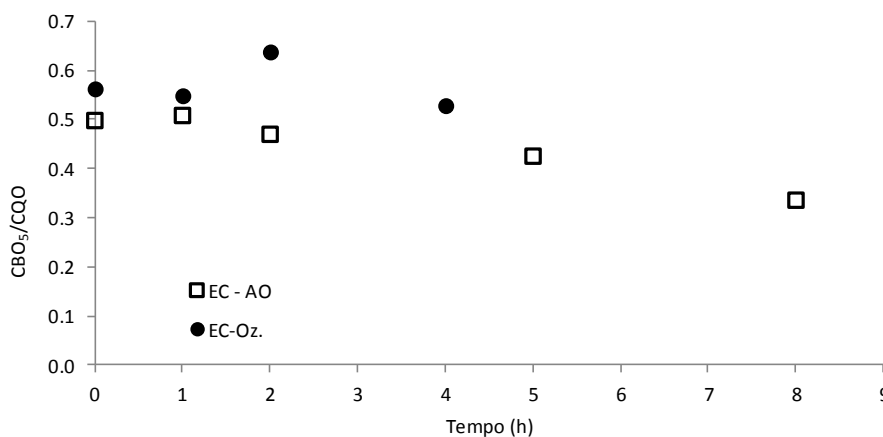


Fig.4.33 - Efeito do tempo sobre a razão CBO₅/CQO para os processos combinados em estudo

Pode concluir-se que, no estudo dos processos combinados, o processo que apresenta um resultado ligeiramente mais satisfatório é a electrocoagulação seguida de ozonização. Este processo, após 1h de tratamento, apresenta um valor de CBO_5/CQO mais elevado (de 0,639), o que se traduz num melhoramento da biodegradabilidade, ou seja, na comparação dos dois processos, aquele que melhor satisfaz este requisito é a electrocoagulação seguida de ozonização. O processo combinado de electrocoagulação seguida de oxidação anódica, apresenta alguma deterioração da biodegradabilidade, mas em contrapartida o efluente sujeito ao tratamento aeróbio apresentava um valor de CQO inferior.

5. Considerações finais

O trabalho desenvolvido teve como principal objectivo o estudo da aplicação de processos de oxidação oxidativos na degradação de águas-ruças, bem como a avaliação do impacto destes tratamentos na biodegradabilidade dos efluentes tratados.

Os efluentes dos lagares de azeite são caracterizados por apresentarem uma carga orgânica muito elevada e um teor de compostos fenólicos, reconhecidamente inibidores da degradação biológica, também elevado. O efluente objecto de estudo provém de um lagar de azeite de três fases, da região de Castelo Branco, e apresenta os valores de $136 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$, $3256 \text{ g O}_2 \text{ L}^{-1}$ e $6,86 \text{ g ácido gálico L}^{-1}$, respectivamente para a CQO, CBO₅ e compostos fenólicos.

No presente trabalho, analisou-se o potencial da ozonização (com e sem peróxido de hidrogénio), da oxidação anódica, da electrocoagulação, e ainda de tratamentos combinados destas tecnologias, na degradação das águas-ruças. O efeito destes tratamentos sobre a biodegradabilidade aeróbia foi também investigado.

Para os tratamentos individuais, começou por estudar-se o efeito das principais variáveis, nomeadamente o tempo, o pH, tendo-se verificado que tanto para o ozono como para a oxidação anódica não se justifica operar a pH diferente do natural, já que os benefícios daí resultantes não compensam os custos adicionais do processo. Operando com um efluente diluído, com uma CQO de cerca de 8 g L^{-1} , a gama de remoção de CQO, DOC, e compostos fenólicos é a seguinte: 75%, 67% e 80%, respectivamente, e uma CBO₅ de $678 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, para 8 horas de tratamento no ensaio de oxidação anódica. Para o tratamento com ozonização, as remoções de CQO são de 30%, 52% para os compostos fenólicos e uma CBO₅, ao fim de 4 horas de tratamento de $3083 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. É notório que o tratamento de oxidação anódica é muito mais eficaz do que o tratamento com ozono na remoção de CQO e particularmente de TOC, onde o ozono é ineficaz como era expectável. Relativamente à remoção de compostos fenólicos, o ozono pode ser mais eficaz a pH 12. O efeito destes tratamentos sobre a biodegradabilidade aeróbia parece ser positiva para tempos curtos, mas este assunto carece de investigação futura.

Atendendo ao elevado teor de sólidos suspensos do efluente e ao impacto negativo que apresentam nos processos, decidiu-se, usar-se a electrocoagulação (EC) como um pré tratamento, e posteriormente, submeter o efluente daí resultante aos tratamentos com ozono e oxidação anódica. A grande vantagem que a electrocoagulação apresenta é a sua capacidade de remoção de sólidos suspensos e dissolvidos. Ao retirar estes sólidos do efluente, a carga orgânica por ele apresentada é logo reduzida.

Mas este processo apresenta uma grande desvantagem, que é a formação de uma lama, ou seja, após a separação de fases e depois de se recolher o sobrenadante para tratamento posterior, surge o problema do destino a dar às lamas.

Após um processo de optimização dos parâmetros da electrocoagulação, chegou-se à conclusão que as melhores condições seriam as seguintes:

- pH natural
- Intensidade de corrente de 2 A
- Adição de 5 g L⁻¹ de Na₂SO₄ como electrólito de suporte
- Tempo de duração do ensaio de meia hora

Foi com estas condições que foi possível obter os melhores resultados e as remoções mais elevadas. Após a optimização deste processo, decidiu-se passar à aplicação dos processos combinados. Iniciou-se esta segunda fase do projecto com a aplicação da electrocoagulação, já em condições ideais, seguida de oxidação anódica ou de ozonização, encontrando-se os resultados sintetizados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Resultados globais, em percentagem de remoção, obtidos para os processos combinados

	CQO (%)	CBO (mg O ₂ L ⁻¹)	DOC (%)	Fenóis (%)
EC - Ozonização (4h)	66	1490	40	59
EC - Oxidação Anódica (4 h)	65	-	47	82
EC - Oxidação Anódica (8 h)	80	631,5	67	89

Quando a carga de ozono aplicada equivale a 4 h de oxidação anódica, as percentagens de remoção são semelhantes. No entanto, na ozonização a taxa de variação da CQO é menor do que a da oxidação anódica, o que nos leva a concluir que, para uma carga de ozono equivalente a 8 h, a ozonização apresentaria remoções inferiores.

Com o processo combinado de EC-oxidação anódica obtêm-se remoções bastante elevadas, desde CQO com remoções de cerca de 80% e de fenóis com remoções na ordem dos 90%, o que se traduz em resultados muito satisfatórios. Embora o processo combinado entre a EC-oxidação anódica apresente valores mais positivos, em comparação com a EC-Ozonização, o mesmo não se pode afirmar para a biodegradabilidade.

Em suma, e como resultado global, pode-se considerar que nos processo que envolvam a oxidação anódica, com recurso a eléctrodos de BDD, as remoções de carga orgânica tornam-se mais eficientes. Quanto aos resultados obtidos para os testes de biodegradabilidade, verifica-se que o processo mais vantajoso, e que apresenta alguma melhoria neste parâmetro, é o processo que combina a electrocoagulação seguida de ozonização.

De acordo com Karageorgos *et al.* (2006), a eficiência de remoção obtida com a aplicação de ozono encontra-se entre os 10 e os 60% e remoções de cor/fenóis acima de 80%. De acordo com estes dados, os resultados obtidos neste projecto, encontram-se fora deste intervalo, à excepção da cor.

Os resultados obtidos neste trabalho superam os valores obtidos por Panizza e Cerisola (2010), que obtiveram remoções de CQO de 76%. Neste caso, as remoções de CQO foram de 80%, com reduzido consumo energético.

Assim sendo, pode concluir-se que, de uma maneira geral os resultados obtidos para este projecto foram muito bons, conseguindo mesmo em alguns casos superar os resultados obtidos por outros investigadores.

6. Perspectivas para trabalhos futuros

Como perspectivas de trabalho futuro existem algumas ideias que seriam muito interessantes de colocar em prática, entre as quais se destacam:

- A realização de testes de biodegradabilidade anaeróbia, para uma posterior comparação com os testes aeróbios, e assim verificar qual o que apresenta maiores vantagens. Verificar qual o teste de biodegradabilidade que melhor se adapta a este tipo de efluente;

- Em relação ao estudo da electrocoagulação, verificar a sua importância e qual o tempo de sedimentação mais eficaz, e ao mesmo tempo experimentar várias velocidades de centrifugação.

Bibliografia

- Almeida, E.; Assalin, M.; Rosa, M.; 2004 - *“Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de Ozônio”* - Química Nova, 27, 818-824.
- Alsheyab, M.A.T.; Muñoz, A.; 2007 - *“Optimisation of ozone production for water and wastewater treatment”* - Desalination, 217, 1-7.
- Amaral, C.; Luca, M.S.; Coutinho, J.; Crespi, A.; Anjos, M.R.; Pais, C.; 2008 - *“Microbiological and physicochemical characterization of olive mill wastewaters from a continuous olive mill in Northeastern Portugal”* - Bioresource Technology, 99, 7215-7223.
- APHA; AWWA; WEF; 1998 - *“Standard methods for the examination of water and wastewater”*- American Public Health Association, 20th edition, Washington D.C., U.S.A.
- Aries, C.; 2007 - *“Contribuição para o estudo da aplicação de subprodutos da indústria de extração de azeite em solos agrícolas. Efeito sobre alguns parâmetros químicos indicadores do estado de fertilidade do solo, o estado de nutrição e produtividade de algumas culturas”* - Dissertação de Doutoramento, Instituto Superior de Agronomia - UTL, Lisboa.
- Arslan-Alaton, I.; Caglayan, A.E.; 2006 - *“Toxicity and biodegradability assessment of raw and ozonated procaine penicillin G formulation effluent”* - Ecotoxicology and Environmental Safety, 63, 131-140.
- Beltran de Heredia, J.; Torregrosa, T.; Garcia, J.; Gonzalez, T.; 2001 - *“Tratamiento combinado biologico-ozono para a depuracion completa del alpechin”* - Revista de Ciências Agrarias, 24, 218-223.
- Benitez, F.J.; Beltran-Heredia, J.; Acero, J.L.; Pinilla, M.L.; 1997 - *“Simultaneous photodegradation and ozonation plus UV radiation of phenolic acids: Major pollutants in agroindustrial wastewaters”* - Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 70, 253-260.
- Benitez, J.V.; Beltran-Heredia, J.; Torregrosa, J.; Acero, J.L.; 1999 - *“Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments”* - Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74, 639-643.
- Bernal-Martínez, L.A.; Díaz, C.; Morelos, C.; Natividad, R.; 2010 - *“Synergy of electrochemical and ozonation process in industrial wastewater treatment”* - Chemical Engineering Journal, 165, 71-77.

Bertanza, G.; Collivignarell C.; Pedrazzen, I.R.; 2001 - *“The role of chemical oxidation in combined chemical-physical and biological processes: experience of industrial wastewater treatment”* - Water Science & Technology, 44, 109-116.

Bijan, L.; Mohseni, M.; 2005 - *“Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds”* - Water Research, 39, 3763-3772.

Borja, R.; Martin, A.; Maestro, R.; Alba, J.; Fiestas, J.A.; 1992 - *“Enhancement of the anaerobic digestion of olive mill wastewater by the removal of phenolic inhibitors”* - Process Biochemistry, 27, 231-237.

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

Cabeza, A.; Primo, Ó.; Urtiaga, A. M.; Ortiz, I.; 2007b - *“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.

Cabrera, F.; Lopez, R.; Martinez-Bordiu, A.; Dupuy de Lome, E.; Murillo, J.M.; 1996. - *“Land treatment of olive oil mill wastewater”* - International Biodeterioration & Biodegradation, 38, 215-225.

Candeias, A. C.; 1996 - *“A aplicabilidade da tecnologia da compostagem no tratamento e valorização de resíduos orgânicos - contributo para a sua validação no sector dos lagares de azeite”* - Dissertação de licenciatura em engenharia agro-industrial, UTL, ISA, Lisboa.

Changha, C.; Jeyong, Y.; Gunten,U.V.; 2007 - *“Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide”* - Water Research, 41, 581-590.

Chedeville, O.; Debacq, M.; Porte, C.; 2009 - *“Removal of phenolic compounds present in olive mill wastewaters by ozonation”* - Desalination, 249,865-869.

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

Chiang, L.; Chang, J.; Wen, T.; 1995 - *“Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate”* - Water Research, 29, 671-678.

COI; 1984 - *“Terminologia oleícola”* - Consejo Oleícola Internacional, Madrid, 39.

Comninellis, C.; 1994 - *“Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment”* - Electrochimica Acta, 39, 1857-1862.

Demirev, A.; Parisheva, Z.; 2000 - *“Ozonization of ethanolamine in aqueous medium”* - Water Research, 34, 1340-1344.

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

Dimitris, P.; Komilis, P.; Karatzas, E.; Halvadakis, C.P.; 2005 - *“The effect of olive mill wastewater on seed germination after various pretreatment techniques”* - Journal of Environmental Management, 74,339-348.

Dimoglo, A.; Inan, H.; Simsek, H.; Karpuzcu, M.; 2004 - *“Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation”* - Separation and Purification Technology, 36, 23-31.

El-Said, I; El-Shafey, E.I.; Batista, R.; Correia, M.; Carvalho, J.; 2005 - *“Olive mil wastewater treatment involving precipitation, dewatering and adsorption”* - Chempor, Actas 9th Int. Chem. Eng. Conf., Coimbra.

Emamjomed, M.M.; Sivakumar, M.; 2009 - *“Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation process”* - Journal of Environmental Management, 90, 1663-1679.

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

Fóti, G.; Gandini, D.; Comninellis, C.; Perret, A.; Heanni, W.; 1999 - *“Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond electrodes”* - Electrochemical and Solid-State Letters, 2, 228-230.

García, P.; López, A.; Baquero, J.M.; Fernández, A.G.; 2011 - *“ Treatment of wastewater from the green table olive packaging industry using electro-coagulation”* - Chemical Engineering Journal, 170, 59-66.

Gogate, R.; Pandit, B.; 2004 - *“A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions”* - Advances in Environmental Research, 8, 501-551.

Gouveia, J.; 1995 - *“Azeites virgem do alto Alentejo. Comportamento químico, tecnológico e sensorial”* - Dissertação de Doutoramento, Instituto Superior de Agronomia, UTL, Lisboa.

Hanafi, F.; Belaoufi, A.; Mountadar, M.; Assobhei, O.; 2011 - *“Augmentation of biodegradability of olive mill wastewater by electrochemical pre-treatment: effect on phytotoxicity and operating cost”* - Journal of Hazardous Materials, 190, 94-99.

Henze, M.; Gujer, W.; Mino, T.; Matsuo, T.; Wentzel, M.C.; Vonmarais, G.; 1994 - “*Water and biomass characterization for the activated sludge model no-2- biological phosphorus removal*” - *Water Science and Technology*, 31, 13-23.

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

Karageorgos, P.; Coz, A.; Charalabaki, M.; Kalogerakis, N.; Xekoukoulotakis, N.; Mantzavinos, D.; 2006 - “*Ozonation of weathered olive mill Wastewaters*” - *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1570-1576.

Khoufi, S.; Feki, F.; Sayadi, S.; 2007 - “*Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes*” - *Journal of Hazardous Materials*, 142, 58-67.

Kotsou, M.; Kyriacou, A.; Lasaridi, K.; Pilidis, G.; 2004 - “*Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with Fenton’s reagent for the processing of green table olive wastewater*” - *Process Biochemistry*, 39, 1653-1660.

Kunz, A.; Reginatto, V.; Durán, N.; 2002 - “*Combined treatment of textile effluent using the sequence *Phanerochaete chrysosporium*-ozone*” - *Chemosphere*, 44, 281-287.

Lafi, W.; Shannak, B.; Al-Shannag, M.; Al-Anber, Z.; Al-Hasan, M.; 2009 - “*Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and Biodegradation*” - *Separation and Purification Technology*, 70, 141-146.

Leitão, R. C.; Van Haandel, A.C.; Zeeman, G.; Lettinga, G.; 2006 - “*The effects of operational and environmental variations on anaerobic wastewater treatment systems: A review*” - *Bioresource Technology*, 97, 1105-1118.

Lesteur, M.; Bellon-Maurel, V.; González, C.; Latrille, E.; Roger, J.M.; Junqua, G.; Steyer, J.P.; 2010 - “*Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review*” - *Process Biochemistry*, 45, 431-440.

Liu, H.; Zhao, X.; Qu, J.; 2010 - “*Electrocoagulation in water treatment*” in “*Electrochemistry for the environment*” - Christos Comninellis e Guohua Chen (eds.). Springer, New York.

Lucas, M.; 2009 - “*Application of advanced oxidation processes to wastewater treatment*” - Dissertação de Doutoramento, Universidade do Alto Douro e Trás-os-Montes, UTAD.

Luís, A.; Domingues, F.; Gil, C.; Duarte, A.P.; 2009 - “*Antioxidant activity of extracts of Portuguese shrubs: Pterispartum tridentatum, Cytisus scoparius and Erica spp*” - Journal of Medicinal Plants Research, 11, 886-893.

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

Melo-Sampayo, C.L.; 1998 - “*Bacteriocinas de bactérias lácticas. Pesquisa, caracterização e produção*” - Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Controlo da Qualidade e Toxicologia dos Alimentos, Faculdade de Farmácia de Lisboa.

Mollah, M.Y.A.; Morkovsky, P.; Gomes, J.A.G.; Kesmez, M.; Parga, J.; Cocke, D.L.; 2004 - “*Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation*” - Journal of Hazardous Materials, 114, 199-210.

Morais, L.; 2005 - “*Avaliação da tratabilidade de efluentes da indústria de curtumes por oxidação química e biológica*” - Dissertação de Doutoramento, Universidade do Porto, UP.

Niaounakis, M.; Halvadakis, C.P.; 2006 - “*Olive processing waste management. Literature review and patent survey*” - Waste Management Series, 498, 17-63.

OECD; 1992 - “*OECD guidelines for the testing of chemicals. Guideline*” - Ready Biodegradability, available at <http://www.oecd-ilibrary.org/environment/test-no-301> (acedido a 22 de Fevereiro de 2012).

OECD, 2006 - “*Introduction to the OECD guidelines for testing of chemicals, section 3. Principles and strategies related to the testing of degradation of organic chemicals*”, available at <http://www.oecd-ilibrary.org> (acedido a 22 de Fevereiro de 2012).

Oliveros, E.; Legrini, O.; Hoh, M.; Muller, T.; Braun, A.M.; 1997 - “*Industrial waste water treatment: large scale development of a light enhanced Fenton reaction*” - Chemical Engineering and Processing, 36, 397-405.

Panizza, M.; Cerisola, G.; 2006 - “*Olive mil wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes*” - Water Research, 40, 291-281.

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

Panniza, M.; Cerisola, G.; 2010 - “*Applicability of electrochemical methods to carwash wastewater for reuse. Part 2: Electrocoagulation and anodic oxidation integrated process*” - Journal of Electroanalytical Chemistry, 638, 236-240.

Peres, J.A.; 2006. - “Efluentes de lagares de azeite: processos de tratamento e valorização” - Revista da APH, 16-20.

Peres, J.A.; Dominguez, J.R.; Garcia, J.; Beltran de Heredia, J.; Boaventura, R.A.; 2005. - “Tratamento integrado de efluentes de lagares de azeite. Reagente de Fenton conjugado com processo biologico aeróbio” - International Chemical Engineering. Conferece., Coimbra.

Pitter, P.; Chudoba, J.; 1990 - “Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment” - CRC Press, Boca Raton, FL.

Reuschenbach, P.; Pagga, U.; Strotmann, U.; 2003 - “ A critical Comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods” - Water Research, 37,1571-1582.

Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P.; 2001 - “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative” - Bioresource Technology, 77, 247-255

Rodrigo, M.A.; Cañizares, P.; Carretero, A.; Sáez, C.; 2010 - “Use of conductive-diamond electrochemical oxidation for wastewater treatment” - Catalysis Today, 151, 173-177.

Rodrigues, P.; 2010 - “Degradação Electroquímica aplicada ao tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários” - Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior- UBI, Junho

Rodriguez, A. G.; 1991 - “Elimination y aprovechamiento agricola del alpechin” - Reunion Internacional sobre tratamiento de alpechines, Cordoba, 105-124.

Rojão, M.; 2005 - “Biodegradação aeróbia de poluentes têxteis” - Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, UBI, 22-72.

Roppola, K.; 2009 - “Enviornmental applications of manometric respirometric methods” - Academic dissertation, Faculty of Science of the University of Oulu, Finland.

Russo, L.; Rizzo, L.; Belgiorno, V.; 2012 - “Ozone oxidation and aerobic biodegradation with spent mushroom compost for detoxification and benzo (a) pyrene removal from contaminated soil” - Chemosphere, 87, 595-601.

Rücker, C.; Kümmerer, K.; 2012 - “Modeling and predicting aquatic aerobic biodegradation - a review from a user’s perspective” - Green Chemistry, 14, 875-887.

System OxiTop Control - Operating Manual, WTW (2006) Germany

Tezcan, ü.; Koparal, A.S.; 2006 - “Electrocoagulation of olive mill wastewater” - Separation and Purification Technology, 52, 136-141.

Torregrosa, J.; Beltran de Heredia, J.; Gonzalez, T.; Tierno, J.C.; 2000. - *“Mejora de la biodegradabilidad de las aguas residuales de almazara por tratamientos químicos”* - Revista de Ciencias Agrarias, 236-240.

Verdu, J.M.; 1994. - *“El aceite de oliva en la dieta y salud humana”* - Olivicultura, Ed.Fundacion “La caixa”, Agrolatino, 129-134.

Verstraete, W.H.; Moerman, W.H.; Bamelis, D.R.; Vergote, H.L.; Vanholle, P.M.; Houwen, F.P.; 1994 - *“ Ozonation of activated-sludge treated carbonization waste-water”* - Water Research, 28, 1791-1798.

Wagland, S.T.; Tyrrel, S.F.; Godley, A.R.; Smith, R.; 2009 - *“Test methods to aid in the evaluation of the diversion of biodegradable municipal waste (BMW) from landfill”* - Waste Management, 29, 1218-1226.

Anexos

Os anexos que em seguida se apresentam, representam alguns dos resultados obtidos ao longo dos ensaios realizados.

Anexos I

Este anexo apresenta os cálculos realizados para o O₃ consumido e alimentado, assim como a equivalência entre o tempo de ensaio de ozonização com o tempo de ensaio de uma oxidação anódica, isto é para que o tempo de ensaio realizado num processo oxidativo corresponda ao tempo de ensaio para o outro processo, estes cálculos foram obtidos para um ensaio de ozonização realizado a pH natural.

Tabela A I.1 - Resultados obtidos para uma ozonização a pH natural e qual a sua variação ao longo do ensaio

Amostra	mg O ₃	Tempo (h)	Tempo (min)	Tempo (h) correspondente c/ BDD	pH
E0	0	0	0	0	5,6
E1	1240	1 h 51 min	90,6	1	3,83
E2	2480	3 h 31 min	198,6	2	3,58
E3	3720	6 h 25 min	375	3	3,28
E4	5431,2	9 h 45 min	567	4	3,06

Tabela A I.2 - Resultados obtidos para o consumo e alimentação de O₃ ao longo do ensaio

	Δtempo (min)	tempo (min)	V (titulante/mL)	mg O ₃	O ₃ alimentado (mg/min)	O ₃ consumido
	5.5		3,39	81.35	14,79	
Início	40	40	7,762	186.3	591,64	405,34
	40	80	21,746	521.9	1183,27	475,07
	35	115	19,665	471.96	1700,95	520,79
	55	170	21,987	527.69	2514,45	806,60
	35	205	21,065	505.57	3032,14	818,72
	35	240	23,419	562.06	3549,82	774,34
	41	281	16,115	386.75	4156,25	994,02
	35	316	23,219	557.25	4673,93	954,45
	30	346	15,135	363.25	5117,65	1034,92
	35	381	21,921	526.1	5635,34	1026,51
	35	416	26,984	647.62	6153,02	896,57
	35	451	23,059	553.41	6670,70	860,84
Fim	115	566			8371,65	2561,79

Anexos II

Este anexo apresenta as leituras efectuadas, de pH, conductividade e diferença de potencial durante os ensaios realizados para a oxidação anódica.

- Oxidação Anódica a pH natural

Tabela A II.1 - Medições de pH e de diferença de potencial observados ao longo do ensaio de oxidação anódica, a pH natural

Tempo (h)	Diferença de Potencial (volt)	Intensidade de corrente (A)	pH
0	13,5	0,300	5,20
1	11,2	0,300	4,65
2	10,4	0,300	4,21
3	10,5	0,300	3,97
4	10,2	0,300	3,79
5	10,1	0,300	3,65
6	9,99	0,300	3,57
7	9,99	0,300	3,56
8	10,5	0,300	3,54

- Oxidação Anódica a pH 12

Tabela A II.2 - Medições de pH e de diferença de potencial observados ao longo do ensaio de oxidação anódica, a pH 12

Tempo (h)	Diferença de Potencial (volt)	Intensidade de corrente (A)	pH
0	12,5	0,300	12,00
1	11,2	0,299	9,00
2	10,7	0,300	6,95
3	10,4	0,300	6,89
4	10,5	0,300	6,70
5	10,4	0,300	6,66
6	10,0	0,300	6,58
7	10,8	0,300	6,30
8	10,6	0,300	6,15

- Processo combinado EC-Oxidação Anódica

Tabela A II.3 - Medições de pH, de diferença de potencial e de conductividade na electrocoagulação para o ensaio combinado

	Tempo (min)	ddp (volts)	pH	Conductividade ($\mu\text{S/cm}$)
EC	0	13,6	5,03	415
	15	11,9	6,16	424
	30	12,6	6,96	418

Tabela A II.4 - Medições de pH, de diferença de potencial e de conductividade observadas na oxidação anódica, para o ensaio combinado

	Tempo (h)	ddp (volts)	pH	Conductividade ($\mu\text{S/cm}$)
Oxidação Anódica	0	10,8	5,56	421
	1	9,9	5,36	420
	2	9,6	5,29	426
	3	9,4	4,93	433
	4	9,3	4,50	446
	5	9,4	4,49	454
	6	9,3	4,61	439
	7	9,1	4,57	449
	8	8,8	4,62	434

Anexos III

Os resultados que a tabela AIV.1 mostra, são os resultados obtidos de uma electrocoagulação nas condições ideais e onde se realizou um teste de biodegradabilidade ao efluente.

Tabela A III.1 - Resultados obtidos para um ensaio de electrocoagulação, nas condições já optimizadas

Amostras (min)	DOC (g C L^{-1})	Fenóis ($\text{mg ácido gálico L}^{-1}$)	CBO ₅	CQO	CBO ₅ /CQO
0	2,552	402,85	4759,17	9053,23	0,526
15	2,354	113,99	2867,50	5464,17	0,525
30	2,012	103,63	1900,83	4827,40	0,394
45	1,874	85,49	1942,50	4626,50	0,420
60	1,621	84,20	1525,83	4367,71	0,349