



Raquel Ferreira Rodrigues

Processos Avançados de Eletroquímica para o Tratamento de Efluentes

Dissertação de Mestrado na área da Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Rosa Quinta-Ferreira e Professor Doutor Luís Miguel Castro e submetido ao Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra

Abril de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Raquel Ferreira Rodrigues

Processos Avançados de Eletroquímica para o Tratamento de Efluentes

Dissertação de Mestrado na área da Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Rosa Quinta-Ferreira e Professor Doutor Luís Miguel Castro e submetido ao Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra

Supervisores:

Prof. Dr. Rosa M. Quinta-Ferreira

Prof. Dr. Luís Miguel Castro

Instituições:

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

Rua Sílvio Lima, Pólo II
3030-790 Coimbra
Portugal

Coimbra, 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Agradecimentos

Durante toda esta etapa houve pessoas que mereceram destaque tanto pela ajuda que me deram ao nível técnico, como pelo apoio no plano emocional e que em conjunto me ajudaram a finalizar esta fase.

Um muito obrigado à Professora Doutora Rosa M. Quinta-Ferreira minha orientadora por me ter guiado durante esta dissertação com os seus pontos de vista certos nas reuniões que tivemos e por todo o apoio e incentivo prestado. Agradeço igualmente ao Professor Doutor Luís Miguel Castro pela coordenação e orientações dadas.

Não posso deixar de agradecer à pessoa que mais me acompanhou em todo este trabalho, à Engenheira Ana Sofia Fajardo, mostrando-se sempre disponível, paciente e dedicada. Uma colega e amiga que esteve sempre presente em todos os momentos, bons e menos bons, com aquela palavra de coragem.

Quero agradecer aos colegas de laboratório, como os alunos de doutoramento e investigação que me receberam de braços abertos e pelos momentos de convívio partilhados.

A todos os meus amigos que de uma maneira ou de outra me obrigaram a encarar este desafio sempre com uma atitude positiva, agradeço todo o vosso apoio e as palavras de incentivo.

Ao Braúlio Gouveia, obrigada pela dose de paciência e pelo apoio incondicional demonstrado nos meus momentos de impaciência e ausência. Obrigada por estares sempre ao meu lado.

Mãe e Pai obrigada por tornarem tudo isto possível e por acreditarem em mim. A vossa compreensão e apoio foi sem dúvida o meu pilar. À minha irmã que inconscientemente me proporcionou momentos de força para seguir em frente.

A todos o meu sincero obrigado.

RESUMO

A qualidade ambiental é cada vez mais uma preocupação presente no dia-a-dia da sociedade, tomando um lugar de destaque a diminuição da qualidade e quantidade da água. As águas residuais industriais, mais propriamente os efluentes de lagares de azeite caracterizados pela sua elevada carga poluente de difícil biodegradabilidade e toxicidade, requerem um tratamento alternativo aos processos convencionais. As suas propriedades impedem a utilização dos tratamentos biológicos uma vez que a presença de compostos recalcitrantes inibe os microrganismos responsáveis pela depuração. Assim surge a necessidade do desenvolvimento de processos mais eficazes como o caso do tratamento por eletrocoagulação.

Neste processo utilizou-se um efluente simulado de lagares de azeite composto por seis ácidos fenólicos, sendo eles o ácido gálico, o trans-cinâmico, o 3,4-dihidroxibenzóico, o 3,4-dimetoxibenzóico, 3,4,5-trimetoxibenzóico e o 4-hidroxibenzóico. Estes ácidos são normalmente identificados na composição dos efluentes reais. No sistema de tratamento por eletrocoagulação e na sequência de estudos anteriores, o zinco foi utilizado como ânodo e o aço inoxidável como cátodo. As condições operatórias determinadas como ótimas neste processo foram as seguintes: o pH do efluente inicial igual a 3, a densidade de corrente a 250 A/m², um espaçamento entre elétrodos de 1,0 cm e 1,5 g/L de NaCl adicionado inicialmente ao efluente para aumentar a condutividade do mesmo. Nestas condições conseguiram-se remoções de 84% para o TPh e de 40% para a CQO e um consumo energético de 40 kWh/m³. Aplicando os parâmetros operatórios otimizados nos estudos com o efluente sintético, a um efluente real de lagares de azeite obteve-se uma remoção de TPh e de CQO, na ordem dos 72% e 21%, respetivamente; com um consumo energético de 34 kWh/m³.

ABSTRACT

Environmental quality is a contemporary theme and a greatest emphasis is given to the decrease of quality and quantity of water availability.

Industrial wastewaters, mainly olive mill effluents are characterized by high pollution load and toxicity, which are not suitable for the conventional treatment processes. These properties prevent the use of biological treatment since the presence of recalcitrant compounds inhibits the microorganisms' action. Therefore, the development of more effective processes emerges as an alternative to the problem, for example through the use of the electrocoagulation process.

In the present research, gallic, protocatechuic, transcinnamic, 3,4,5-trimethoxybenzoic, veratric, and 4-hydroxybenzoic acids were used as compounds in a simulated effluent of olive mill wastewaters. Zinc and stainless steel materials were used as anode and cathode electrodes, respectively. The optimal operation conditions obtained were: pH of the effluent – 3, current density – 250 A/m^2 , distance between electrodes – 1,0 cm and NaCl concentration – 1.5 g/L. Under these conditions were achieved 84% for TPh removal, 40% for COD removal and 40 kWh/m^3 for energy consumption. Applying these operating conditions to a real olive mill effluent were attained 72% for TPh removal, 21% for COD removal, with an energy consumption of 34 kWh/m^3 .

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1.	A problemática da água	1
1.2.	Efluentes dos lagares de azeite	2
1.3.	Técnicas de tratamento de efluentes	3
1.3.1.	Processos tradicionais de tratamento dos efluentes de lagares de azeite	3
1.3.2.	Processos avançados de oxidação (PAO's)	6
1.4.	Objetivos e motivação desta investigação	8
1.5.	Estrutura da dissertação	8
2.	Estado da Arte	11
2.1.	Revisão bibliográfica do processo de eletrocoagulação	11
2.2.	Tratamento de efluentes de lagares de azeite por eletrocoagulação	14
2.3.	Eletrocoagulação com elétrodos de zinco.....	17
3.	Procedimento experimental.....	19
3.1.	Preparação de soluções	19
3.1.1.	Solução-mãe.....	19
3.1.2.	Água tamponada.....	19
3.2.	Pré-tratamento do efluente real.....	20
3.3.	Processo eletroquímico	20
3.4.	Técnicas Analíticas	21
3.4.1.	Conteúdo Fenólico Total (TPh)	21
3.4.2.	Carência Química de Oxigénio (CQO).....	22
3.4.3.	Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO ₅).....	22
3.4.4.	Eco-Toxicidade (<i>LUMIS_{tox}</i>).....	23
3.4.5.	Análise da concentração dos diferentes ácidos fenólicos presentes no efluente	24
3.4.6.	Dissolução do metal para a solução	24
4.	Resultados e discussão	25
4.1.	Efluente simulado	25

4.1.1.	Efeito do pH.....	26
4.1.2.	Efeito da densidade da corrente.....	30
4.1.3.	Efeito da distância entre eletrodos.....	32
4.1.4.	Efeito do eletrólito.....	33
4.1.5.	Estabilidade.....	36
4.2.	Aplicação das condições ótimas ao efluente real.....	37
4.2.1.	Análise da remoção da carga poluente.....	38
4.2.2.	Análise da perda de massa do eletrodo.....	40
4.2.3.	Dissolução do metal para a solução.....	40
4.2.4.	Análise da concentração dos diferentes ácidos fenólicos presentes no efluente.....	41
4.2.5.	LUMIStox.....	43
4.2.6.	Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO ₅).....	44
4.2.7.	Consumo de energia.....	47
5.	Conclusões e Trabalhos Futuros.....	49
5.1.	Conclusões.....	49
5.2.	Trabalhos Futuros.....	50
6.	Bibliografia.....	51

Índice de Tabelas

Tabela 1: Revisão bibliográfica do processo de eletrocoagulação.....	13
Tabela 2: Revisão bibliográfica de efluentes de lagares de azeite tratados através de eletrocoagulação.	14
Tabela 3: Eletrocoagulação com elétrodos de zinco.	18
Tabela 4: Caracterização do efluente simulado.	25
Tabela 5: Caracterização do efluente real.	37
Tabela 6: Condições de operação na reação com o efluente real e o efluente simulado.	38
Tabela 7: Massas de zinco.....	41
Tabela 8: Resultados da eco-toxicidade do efluente simulado e do efluente real.....	44

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema de um reator eletroquímico. Adaptado de.(Anglada, Urriaga, and Ortiz 2009)	7
Figura 2: Estrutura química dos ácidos fenólicos.....	19
Figura 3: Efeito da variação de pH no CQO residual (a), no TPh residual (b) e variação do pH da solução ao longo do tempo de reação (c). (120,0 A/m ² ; 1,0 cm de distância entre os elétrodos; 1,5 g/L de NaCl).....	27
Figura 4: Diagrama de equilíbrio potencial - pH para o sistema zinco - água, a 25 °C. Adaptado de.....	28
Figura 5: Variação da razão entre o TPh e CQO ao longo do tempo de reação.....	30
Figura 6: Efeito da variação da densidade de corrente no CQO residual (a), no TPh residual (b) e variação do pH da solução ao longo do tempo de reação (c). (pH 3; 1,0 cm de distância entre os elétrodos; 1,5 g/L de NaCl).	32
Figura 7: Efeito da variação da distância entre os elétrodos no CQO residual (a), no TPh residual (b) e variação do pH da solução ao longo do tempo de reação (c). (pH 3; 250 A/m ² ; 1,5 g/L de NaCl).....	33
Figura 8: Efeito da variação do eletrólito no CQO residual (a), no TPh residual (b) e variação do pH da solução ao longo do tempo de reação (c). (pH 3; 250 A/m ² ; 1,0 cm de distância entre os elétrodos).	34
Figura 9: Efeito da reutilização dos elétrodos no CQO residual (a) e no TPh residual (b). (pH 3; 250 A/m ² ; 1,0 cm de distância entre os elétrodos; 1,5 g/L NaCl)).	36
Figura 10: Perda de massa do eletrodo de zinco durante as reações de reutilização.....	36
Figura 11: Comparação do CQO residual (a), do TPh residual (b) e da variação do pH (c) na aplicação das condições operatórias ótimas ao efluente real e ao efluente simulado. (pH 3; 250 A/m ² ; 1,0 cm de distância entre os elétrodos).	39
Figura 12: Evolução da concentração de zinco no efluente.	41
Figura 13: Evolução da concentração dos ácidos fenólicos ao longo o tempo de reação.	42
Figura 14: Cromatograma do efluente real antes do processo de eletrocoagulação.....	43
Figura 15: Cromatograma do efluente real antes do processo de eletrocoagulação.....	43
Figura 16: Ensaio com o efluente simulado utilizando como inóculo terra de jardim e lamas.	46

Figura 17: Ensaios com o efluente simulado utilizando diferentes volumes de amostra de efluente.....	46
Figura 18: Ensaios com o efluente simulado e o efluente real.....	47

1. Introdução

Este capítulo tem como objetivo evidenciar os problemas ambientais relacionados com a água, nomeadamente o seu consumo excessivo e a sua contaminação através da descarga de efluentes domésticos e industriais. Entre estes últimos encontram-se os de lagares de azeite que serão abordados no presente trabalho, assim como as técnicas de tratamento de águas residuais baseadas em processos eletroquímicos.

No fim deste capítulo serão também apresentadas a motivação, o âmbito do trabalho e a forma como o documento está estruturado.

1.1. A problemática da água

A intensificação das atividades industriais está inevitavelmente a causar poluição ambiental com consequências dramáticas para a atmosfera, água e solo. A água é um recurso natural de elevado valor económico, ambiental e social. Este recurso é fundamental à subsistência e bem-estar da humanidade, sendo um bem comum a toda a comunidade e aos ecossistemas da Terra. Assim, um dos maiores desafios que a humanidade está a enfrentar é o de fornecer água com a qualidade e em quantidade adequada à população em todo o mundo. O consumo exagerado de água, a sua aplicação de forma ineficiente ou insensata tornam este tema um assunto muito pertinente nos dias de hoje. É necessário fazer a sua correta gestão através da implementação de medidas com o objetivo de racionalizar os respetivos consumos.

Outro factor importante é a poluição, visto que muitas das substâncias encontradas nos cursos de água foram identificadas como prejudiciais e tóxicas ao meio ambiente e à saúde humana. Desta forma, têm sido desenvolvidas algumas estratégias para a proteção do meio ecológico que incluem a aplicação de novos processos industriais ou o melhoramento dos processos existentes de modo a minimizar os seus efeitos sobre a natureza, como a reutilização de produtos e o controlo de resíduos na fase de produção (Anglada *et al.*, 2009; Linares-Hernández *et al.*, 2010).

Um engenheiro químico tem um papel preponderante na resposta aos desafios ambientais, na medida em que contribui para a redução do volume e toxicidade dos poluentes que poderão entrar nos subsistemas, permitindo uma melhor e mais eficiente utilização dos resíduos/efluentes do processamento industrial.

1.2. Efluentes dos lagares de azeite

O setor oleícola em Portugal é considerado de elevada importância económica e social, devido ao grande número de lagares de pequena dimensão dispersos pelo país.

As águas residuais provenientes do processo de extração de azeite, vulgarmente designadas por águas russas, caracterizam-se pela sua elevada carga poluente, decorrente de uma grande concentração de matéria orgânica de reduzida biodegradabilidade devido à presença de compostos fenólicos de forte toxicidade, bem como da acentuada acidez, constituindo, por isso, uma potencial fonte de poluição dos recursos hídricos (Gotsi *et al.*, 2005; Hanafi *et al.*, 2011). A elevada concentração de compostos fenólicos impede a utilização de sistemas biológicos tradicionais devido à sua atividade anti-microbiana. Estes compostos inibem os microrganismos patogénicos, conferindo um poder tóxico para as bactérias que realizam a depuração das águas russas (Adhoum and Monser, 2004; Inan *et al.*, 2004; Khoufi *et al.*, 2007).

Antigamente, os efluentes dos lagares eram descarregados diretamente em rios e ribeiros. Contudo, a crescente preocupação ambiental associada a este tipo de efluentes fez com que se avaliasse a aplicação de inúmeras técnicas ou processos de combate à poluição, não só no tratamento mas também na valorização de compostos presentes na água russa. O período de laboração destes lagares é limitado aos meses da colheita, entre Novembro e Fevereiro, ou seja, o que leva a que o efluente obtido nunca tenha a mesma composição sendo necessário adequar um método de tratamento que não esteja limitado por esta variabilidade como é o caso dos processos biológicos convencionais. Tanto a sazonalidade da produção de azeite como a sua natureza dispersa (condições climáticas, do cultivo da oliveira, do grau de maturação dos frutos, do tempo de armazenamento e do processo de extração) são características que contribuem para a dificuldade em se encontrar uma solução eficaz a fim de gerir adequadamente o efluente resultante (Mert *et al.*, 2010; Pinto, 2013.). Estes efluentes não podem ser tratados numa estação de águas residuais domésticas devido às suas limitações técnicas. Por outro lado, também não podem ser utilizados como fertilizantes ou água de irrigação devido ao seu elevado teor poluente. A solução adotada em muitos países é a evaporação em lagoas abertas que requer uma grande área e gera vários problemas, tais como o mau odor, as emissões de metano, a infiltração no solo e a proliferação de insetos (Fiestas and Borja, 1992). Isto significa que as práticas de baixo custo aplicadas a este tipo de efluente não são decisões operativas viáveis para resolver este problema.

1.3. Técnicas de tratamento de efluentes

O decréscimo da qualidade das águas apresenta-se como um dos mais relevantes problemas que devem ser compreendidos e encarados com seriedade e prioridade. A quantidade de água doce disponível no planeta é reduzida e devido à sua importância vital para os seres humanos é incrível constatar o grau de irresponsabilidade com que as fontes de água têm vindo a ser utilizadas, sem a adequada preservação e conservação. Nos últimos anos, a tomada de consciência deste problema tem aumentado e os governos mundiais impuseram restrições relativas à descarga de efluentes no meio hídrico.

Deste modo, a reutilização de águas residuais tornou-se uma necessidade absoluta, sendo urgente o desenvolvimento de técnicas inovadoras, mais eficazes e económicas. Geralmente, os processos de tratamento podem ser classificados em métodos físicos, químicos, térmicos e biológicos em função da natureza dos poluentes a serem removidos e/ou das operações unitárias utilizadas para o tratamento. A grande variedade de efluentes industriais leva a uma diversificação das técnicas de forma a adaptar o tratamento às características dos mesmos.

1.3.1. Processos tradicionais de tratamento dos efluentes de lagares de azeite

O tratamento dos efluentes de lagares de azeite tem sido objeto de algum estudo envolvendo o tratamento químico e físico, e de entre eles a filtração, sedimentação, coagulação/floculação e adsorção, assim como o tratamento biológico (oxidação biológica aeróbia e anaeróbia) e o tratamento térmico. As técnicas de tratamento físico são consideradas não destrutivas, uma vez que só separam os resíduos da água, não envolvendo transformações químicas dos poluentes. Para o tratamento dos efluentes de lagares de azeite a técnica mais utilizada é a filtração de membranas (ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa), empregando uma barreira física, a membrana, que em função da sua porosidade permite a passagem de certas substâncias e retém aquelas cujo diâmetro é superior ao dos poros (Curinha, 2008; Amjad, 2010; Vasudevan *et al.*, 2011). Os processos de filtração por membranas são vantajosos quando se pretende concentrar a matéria orgânica e recuperar determinados constituintes que se possam valorizar. Esta é uma tecnologia limpa e com grande flexibilidade de alteração do sistema para atender às diferentes necessidades. Apresentam, contudo, custos de manutenção das membranas muito elevados e a sua eficiência vai diminuindo ao longo do tempo, devido ao fenómeno de *fouling* (acumulação de resíduos na superfície da membrana) (Ferraz, 2012).

Outra técnica de tratamento físico para a remoção de matéria suspensa e coloidal presente na água residual é a sedimentação, em que a separação gravítica promove a formação de duas frações, uma sólida sedimentada e uma outra correspondente ao clarificado. Este método apresenta o inconveniente de ser relativamente lento e de requerer normalmente o uso de agentes coagulantes/floculantes para acelerar o processo. A etapa de coagulação inicia-se com a destabilização das cargas das partículas coloidais em suspensão, sendo então induzida a floculação de forma a potenciar a formação dos flocos, partículas agregadas de tamanho considerável e capazes de sedimentar. Para além de coagulantes, há a possibilidade de se adicionar floculantes para maximizar o crescimento dos flocos. Os reagentes coagulantes e floculantes incluem polímeros orgânicos naturais ou sintéticos e sais metálicos (Holt *et al.*, 2002; Avsar *et al.*, 2007; Harif *et al.*, 2012).

A adsorção é outro processo de depuração de efluentes, que consiste na transferência de um componente presente na fase líquida para a fase sólida, ocorrendo não só na superfície visível, mas também no interior dos poros do sólido. O adsorvido é a substância que é transferida da fase líquida e o adsorvente é o sólido adicionado que vai adsorver os constituintes a remover. Os principais adsorventes usados no tratamento de águas residuais incluem o carvão ativado, polímeros sintéticos e substâncias à base de sílica, embora estes dois últimos sejam menos usados devido ao seu elevado custo. O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado pois apresenta uma elevada superfície específica e uma elevada capacidade de adsorção. Normalmente, o processo de adsorção é baseado em quatro etapas: inicialmente dá-se o movimento das substâncias por advecção até à superfície do adsorvente, depois há o transporte por difusão até à entrada dos poros do adsorvente e o transporte por uma combinação de difusão molecular através dos poros, existindo por fim a agregação do adsorvido ao adsorvente (Paraskeva and Diamadopoulos, 2006).

Nos processos térmicos, mais conhecidos pelas lagoas de evaporação natural ou de evaporação forçada promove-se a evaporação da fase líquida. Na evaporação natural, o processo embora simples, com um baixo custo quer de investimento quer de exploração, tem associadas algumas contrapartidas, nomeadamente os riscos de infiltração caso não exista um isolamento eficaz, como também o facto de a água se encontrar estagnada enquanto evapora, faz com que pontualmente existam cheiros desagradáveis e haja a proliferação de insetos. Com o objetivo de obter uma maior eficiência, na evaporação forçada, são utilizados painéis com uma elevada superfície específica, convenientemente orientados em relação ao sol e ao vento ou recorrendo a uma bomba hidráulica. Assim, para além de aumentar a eficiência do processo diminui-se o tempo de evaporação e a necessidade de menores áreas para a instalação; contudo os custos de instalação e operação aumentam (Ferraz, 2012).

Os processos biológicos são considerados amigos do ambiente e em muitos casos, um procedimento de baixo custo. Os principais objetivos do tratamento de efluentes por esta via são a redução da concentração da carga orgânica e inorgânica, a transformação do material biodegradável suspenso ou dissolvido em produtos não contaminantes, a captura de sólidos suspensos e do material coloidal através da assimilação por microrganismos e a transformação ou remoção de nutrientes. Nas estações de tratamento de águas residuais com recurso a reatores biológicos aeróbios, os processos de depuração que ocorrem em meio natural são intensificados para que operem num período de tempo reduzido. Este processo depende dos microrganismos que vivem em condições aeróbias, ou seja, onde não deverá existir limitação de oxigénio nem de substrato. A matéria orgânica é oxidada por desidrogenação formando dióxido de carbono. O hidrogénio libertado reage com o oxigénio formando moléculas de água. A oxidação é acompanhada por uma forte produção de energia armazenada sobre a forma molecular. A biomassa utiliza esta energia para se reproduzir e para a respiração endógena, formando dióxido de carbono. As tecnologias que podem ser utilizadas para a depuração de efluentes de lagares de azeite através do recurso à oxidação biológica aeróbia, incluem reatores de biomassa fixa, como os leitos percoladores e os discos biológicos, ou reatores de biomassa suspensa, como os sistemas de lamas ativadas e os reatores descontínuos sequenciais. Todas estas técnicas têm custos de operação elevados associados ao consumo energético, assim como um arranque de operação lento e a necessidade de supervisionamento por parte de técnicos especializados (Paraskeva and Diamadopoulou, 2006; Martinez-Garcia *et al.* 2007) .

Os tratamentos biológicos anaeróbios permitem tratar efluentes com elevada carga orgânica como é o caso dos efluentes de lagares de azeite. Os compostos orgânicos são convertidos em metano e dióxido de carbono através de microrganismos anaeróbios. Este tratamento é caracterizado por consumos energéticos relativamente baixos e tem a capacidade de produzir biogás que pode ser utilizado como fonte de energia térmica ou elétrica. Além da geração de energia renovável na forma de biogás, a digestão anaeróbia apresenta outras vantagens, uma vez que gera pequenas quantidades de lamas, não requer elevados níveis de nutrientes, emite quantidades reduzidas de gases de efeito estufa e produz um resíduo, as lamas, que podem ser valorizadas como fertilizante (Sampaio *et al.*, 2011; Ochando-Pulido *et al.*, 2012). Uma vantagem da digestão anaeróbia é que um bioreator pode ser iniciado depois de mais de 8 meses, sem laborar e é, portanto adequado para o tratamento de resíduos sazonais (Martinez-Garcia *et al.*, 2007). Contudo, a composição da água rusa torna difícil a aplicação direta deste tipo de tratamento. O pH ácido, a baixa alcalinidade, a presença de lípidos e de compostos fenólicos faz com que estas correntes constituam um ambiente hostil

para as bactérias anaeróbias, sendo também um efluente muito deficitário em azoto (macronutriente essencial para a manutenção da biomassa anaeróbia). Assim, a utilização da digestão anaeróbia torna-se muito difícil devido à elevada toxicidade e à inibição da biodegradação destes efluentes (Demirel *et al.*, 2005; Khoufi *et al.*, 2007).

1.3.2. Processos avançados de oxidação (PAO's)

Recentemente, como alternativa ou complemento aos processos biológicos têm emergido métodos que envolvem a oxidação dos poluentes. A oxidação química tem sido utilizada na redução da concentração de matéria orgânica, controlo de odores e na redução de biomassa bacteriana e viral presente na água residual. No entanto, hoje em dia é comum a sua utilização para potenciar a remoção de matéria orgânica não biodegradável, eliminar compostos capazes de inibir o crescimento microbiano e eliminar compostos tóxicos para a biomassa microbiana e para a flora aquática.

Estes processos são classificados de acordo com a espécie oxidante, tais como a ozonólise, a reação de Fenton (peróxido de hidrogénio), a oxidação eletroquímica e o uso de permanganato de potássio e cloro (Martínez-Huitle and Ferro, 2006). Os PAO's são aplicados a diversos sistemas reacionais, e caracterizam-se por levarem à formação de radicais hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Estas espécies ativas têm um elevado poder oxidante à temperatura e pressão ambiente, são muito reativas e pouco seletivas, reagindo com as moléculas orgânicas rápida e indiscriminadamente. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com o oxigénio dando início a uma série de reações de degradação que podem terminar na sua mineralização total, em dióxido de carbono e água ou então na formação de contaminantes menos poluentes e menos prejudiciais. Remediation of phenolic wastewaters Daí, esta tecnologia ter interesse a nível industrial, para a aplicação em efluentes e solos contaminados que contenham poluentes recalcitrantes (Cañizares *et al.*, 2006).

Atualmente, a utilização de reagentes eletrogerados, tais como o ozono e peróxido de hidrogénio tem aumentado bastante em função da necessidade de utilização de tecnologias limpas para o tratamento de efluentes. Na aplicação das técnicas de PAO, deve-se ter em conta os elevados custos de operação devido ao consumo de reagentes e de energia elétrica. Portanto, este tipo de tratamento só deve ser utilizado em vez dos processos biológicos quando os efluentes possuem substâncias refratárias difíceis de remover (Ayoub *et al.*, 2010).

Processos eletroquímicos

De entre os PAO's anteriormente referidos serão abordados em mais detalhe os processos eletroquímicos. Na figura 1 está representado um diagrama de um reator eletroquímico com uma fonte de alimentação, à qual estão ligados um cátodo e um ânodo imersos no meio eletrolítico.

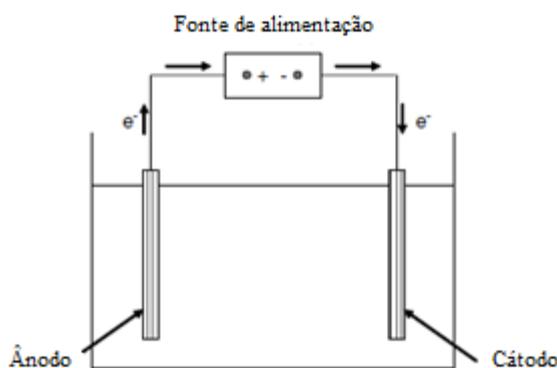


Figura 1: Esquema de um reator eletroquímico. Adaptado de Anglada *et al.*, 2009.

Estes processos têm vindo a ser utilizados como uma opção de tratamento de efluentes com poluentes recalcitrantes, beneficiando de vantagens, tais como a sua versatilidade, a compatibilidade ambiental visto que utiliza um reagente limpo - o eletrão, e a potencial relação custo-eficiência em relação aos métodos convencionais. Além do mais, são geralmente caracterizados pelo uso de um equipamento simples, de fácil operação, trabalhando normalmente em condições de temperatura e pressão ambiente (Anglada *et al.*, 2009).

O principal inconveniente deste processo é o seu elevado custo de funcionamento, devido ao elevado consumo de energia. Para que o método eletroquímico funcione, o efluente tem de ser condutor necessitando por vezes da adição de substâncias ao meio eletrolítico de modo a aumentar a sua condutividade. Outra desvantagem é o aparecimento de *fouling* nas superfícies dos eléctrodos devido à deposição de material sobre eles (Anglada *et al.*, 2009).

As tecnologias eletroquímicas como uma medida de tratamento de efluentes englobam os processos de eletrocoagulação, eletrofloculação e oxidação eletroquímica (Martínez-Huitle and Ferro, 2006).

1.4. Objetivos e motivação desta investigação

Os recursos naturais são essenciais à continuidade da vida. A atividade industrial tem vindo a aumentar e com isso a qualidade dos ecossistemas está a ficar cada vez mais debilitada. Assim, torna-se necessária a reutilização das águas residuais e o desenvolvimento de novos processos de depuração mais eficazes e amigos do ambiente para o tratamento dos efluentes.

O processo eletroquímico tem vindo a ser estudado pelo grupo de investigação GERST (*Group on Environment, Reaction, Separation and Thermodynamics*) no qual se insere este trabalho, tendo sido já realizados alguns ensaios com elétrodos de alumínio, cobre, ferro, chumbo e zinco. De entre os testados, o zinco foi o que apresentou melhores resultados para a remoção de CQO; desta forma este material foi o escolhido para ser utilizado em novas experiências com diferentes condições de operação com vista a alcançar os parâmetros ótimos.

A presente investigação tem como objetivo estudar diferentes condições de operação (pH do efluente, densidade da corrente, distância entre elétrodos e efeito de diferentes eletrólitos) para a depuração de efluentes de lagares de azeite recorrendo ao processo de eletrocoagulação com ânodo de zinco, de modo a que o efluente tratado cumpra as condições para que possa ser descarregado no meio hídrico.

1.5 Estrutura da dissertação

Neste capítulo introdutório são abordados temas como a crescente necessidade de prevenir a degradação dos ecossistemas através do tratamento de efluentes, nomeadamente os de lagares de azeite. Segue-se uma breve caracterização deste tipo de efluente e os diversos tratamentos aplicados ao mesmo, focando principalmente o processo eletroquímico. Além do mais são apresentados também os objetivos e a motivação desta investigação.

O estado da arte é estruturado no capítulo 2, e apresenta uma visão geral da produção científica em eletrocoagulação e a nível mais específico uma pesquisa referente a este tipo de processo aplicado aos efluentes de ácidos fenólicos e de lagares de azeite. A literatura sobre a utilização de elétrodos de zinco será também abordada.

Os procedimentos experimentais são descritos no capítulo 3, explicando detalhadamente os passos do processo bem como das técnicas analíticas aplicadas ao longo de todo o trabalho.

O capítulo 4 refere-se aos resultados obtidos e à sua discussão. Avaliou-se a influência de alguns parâmetros na eficiência do processo de eletrocoagulação no tratamento de um efluente simulado, como o pH inicial do efluente, a densidade de corrente, a distância entre os eletrodos e a concentração de NaCl adicionada ao efluente. Os resultados obtidos foram avaliados em termos de carência química de oxigênio (CQO), conteúdo fenólico total (TPh), carência bioquímica de oxigênio (CBO₅), eco-toxicidade, lixiviação do eletrodo de zinco para o efluente e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). São também apresentados os resultados obtidos com o efluente de lagar de azeite nas condições operatórias determinadas anteriormente.

As principais conclusões retiradas da realização desta dissertação, assim como as perspectivas de trabalhos futuros são apresentadas no capítulo 5.

2. Estado da Arte

Neste capítulo é apresentado uma pesquisa na literatura sobre a aplicação do processo de eletrocoagulação como tratamento de efluentes industriais. Inicialmente é feita uma revisão bibliográfica que incide numa descrição dos processos físicos e químicos que ocorrem na eletrocoagulação, as suas vantagens e desvantagens e as principais conclusões. Em seguida, são abordados os estudos realizados no tratamento de efluentes de lagares de azeite através da eletrocoagulação assim como uma breve discussão das condições operatórias ótimas. Por fim, são apresentados dois estudos recentes utilizando o zinco como elétrodo.

2.1. Revisão bibliográfica do processo de eletrocoagulação

A eletrocoagulação é uma tecnologia eletroquímica que pode ser aplicada ao tratamento de efluentes e envolve quatro etapas sucessivas: (i) a formação *in situ* de coagulantes através da dissolução de elérodos metálicos sacrificiais (ânodo); (ii) a destabilização dos contaminantes, das partículas em suspensão e a quebra de emulsões devido à passagem da corrente; (iii) a agregação das fases destabilizadas para formar flocos que englobam as partículas poluentes; (iv) separação dos poluentes por sedimentação ou flotação (Mollah *et al.*, 2004; Mahesh *et al.*, 2006; Kuokkanen *et al.*, 2013).

A água sofre eletrólise levando à produção de pequenas bolhas de oxigénio no ânodo e de hidrogénio no cátodo. Estas bolhas vão aderir-se às partículas floculadas com massa volúmica semelhante à da água, que contêm os poluentes e conduzi-las assim até à superfície. As partículas floculadas de maior massa volúmica vão, por sua vez, sedimentar. A principal diferença entre a remoção dos poluentes por sedimentação ou flutuação deve-se à intensidade da corrente aplicada no reator. Uma baixa corrente produz uma baixa densidade das bolhas, conduzindo a baixas condições ascendentes de fluxo – o que favorece a sedimentação sobre a flutuação. Quando se aumenta a corrente, a densidade das bolhas aumenta, resultando num maior fluxo ascendente e assim ocorrerá uma remoção mais provável por flutuação (Holt *et al.*, 2005).

Os fatores que têm uma maior influência no processo de eletrocoagulação são: o material dos elérodos, a densidade da corrente, o tempo de tratamento e a composição química e pH da solução a tratar. Outros fatores a considerar são a temperatura da solução, o tipo de sal utilizado para aumentar a condutividade, a distância entre os elérodos que também

têm impacto sobre a eficiência de remoção e durabilidade do processo, assim como nos custos de operação e no consumo energético (Holt *et al.*, 2005; Chopra *et al.*, 2011; Kuokkanen *et al.*, 2013). Segundo Holt *et al.* (2005), a densidade de corrente é definida como o parâmetro chave, influenciando no tempo de resposta do sistema como também no modo de separação do poluente.

Na literatura, com base nos estudos já realizados, foram definidos intervalos de valores para alguns dos parâmetros anteriormente referidos. Por exemplo, a distância entre elétrodos está compreendida entre 0,2 e 7,0 cm (tipicamente entre 0,5 e 2,0 cm), o tempo de tratamento é relativamente baixo, entre 4 a 60 minutos (normalmente menos de 30 minutos), a densidade de corrente é utilizada entre 10 a 150 A/m² e o pH da solução a tratar é aproximado ao pH neutro. Relativamente ao consumo de energia e aos custos de operação os valores estão compreendidos entre 0,002 – 58,0 kWh/m³ e 0,0047 – 6,74 €/m³, respetivamente (Kuokkanen *et al.*, 2013). Este tratamento já foi estudado numa vasta gama de efluentes, como por exemplo nas indústrias têxtil, de curtumes, de papel e alimentar, assim como na remoção de compostos orgânicos, de metais pesados, nitratos, nutrientes e outros elementos como iões (Emanjomeh and Sivakumar, 2009).

As vantagens da eletrocoagulação incluem o facto de constituírem instalações de tratamento compactas (equipamento simples e de fácil operação), com um custo de investimento relativamente baixo, e a possibilidade de automação. Comparativamente à coagulação química as vantagens incluem aspetos económicos (relativamente de baixo investimento e manutenção), a quantidade de lamas produzidas é significativamente menor e de melhor qualidade (menor teor de água, flocos muito maiores e mais estáveis), eficiência idêntica ou ligeiramente superior, evita a adição de reagentes químicos, facilidade de automação, equipamentos simples e uma maior amplitude funcional da gama de pH (Mollah *et al.*, 2001). Porém, este processo tem algumas desvantagens, entre elas a necessidade de substituição dos elétrodos sacrificiais devido à sua oxidação e desgaste, a perda de eficiência do processo devido à formação de uma película de óxido impermeável que se forma à superfície do cátodo, e os custos elevados associados à utilização de corrente elétrica (Chopra *et al.*, 2011).

A tabela 1 sumariza as revisões bibliográficas sobre o processo de eletrocoagulação aplicado ao tratamento de efluentes publicadas entre 2001 e 2013.

Tabela 1: Revisão bibliográfica do processo de eletrocoagulação.

Título	Notas importantes	Referência
Electrocoagulation (EC) – science and applications	Descrição dos processos físicos e químicos envolvidos no processo de eletrocoagulação. Comparação entre a coagulação química e a eletrocoagulação. Vantagens e desvantagens.	Mollah <i>et al.</i> (2001)
Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation	Explicação sobre o processo de eletrocoagulação. Descrição das reações que ocorrem nos eletrodos. Diferentes configurações para o reator de eletrocoagulação. A literatura indica que é melhor uma configuração de fluxo vertical do que de fluxo horizontal.	Mollah <i>et al.</i> (2004)
The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology	Avaliação do processo de eletrocoagulação como uma tecnologia de baixo custo e de reduzida manutenção. A densidade de corrente é definida como o parâmetro operacional chave, influenciando o tempo de resposta do sistema como também o modo de separação do poluente. Dependendo da aplicação, a escolha da densidade de corrente envolve um estudo entre os custos operacionais e a eficiência do coagulante gerado no sistema. Pesquisa futura de novos meios para reduzir a fase de passivação do eletrodo.	Holt <i>et al.</i> (2005)
Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes	Exemplos de aplicação do processo de eletrocoagulação: resíduos de óleo, efluentes da indústria têxtil, remoção de compostos orgânicos, remoção de metais pesados, tratamento de água potável, remoção de nitratos e amônia assim como de fluoretos. A capacidade e eficiência do processo de eletrocoagulação para o tratamento de águas residuais industriais verificou-se ser dependente da natureza dos resíduos e das concentrações iniciais dos poluentes. Os resultados experimentais mostraram que para os resíduos de óleo, os eletrodos de alumínio são os mais eficientes, por outro lado, para remoção de metais pesados os eletrodos de ferro conduziram às melhores remoções.	Emamjomeh and Sivakumar (2009)
Overview of electrolytic treatment: An alternative technology for purification of wastewater	O tratamento por eletrocoagulação na remoção de poluentes foi mais eficiente que os processos convencionais de coagulação e sedimentação. Eléctrodos metálicos solúveis como o ferro e o alumínio são mais eficazes em comparação com os eléctrodos insolúveis, tais como o carbono e titânio. A eletrólise tem vantagens significativas, tais como, equipamento simples, fácil operação e sem a necessidade de adição de compostos químicos. O trabalho de pesquisa deve-se focar em quantificar as interações entre os processos eletrolíticos e a sua viabilidade em termos de desenvolvimento de novos materiais para os eletrodos, aplicação de diferentes tipos de eletrodos, desenvolvimento do <i>design</i> ideal para os reatores eletrolíticos, o consumo de energia e os seus custos de modo a que esta tecnologia possa ser considerada eficaz, de baixo custo e um processo ecológico alternativo para a remoção de vários contaminantes recalcitrantes de águas residuais.	Chopra <i>et al.</i> (2011)
Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater - A review	Aplicação do processo de eletrocoagulação em diferentes indústrias: curtume; têxtil; papel e celulose; óleo; alimentar; águas de superfície; metais pesados, nutrientes e outros elementos como iões e cianetos. Visão geral sobre o efeito das condições ideais do processo (tempo de tratamento, distância entre eletrodos, densidade de corrente e pH inicial) na eficiência de remoção, assim como os custos de operação e o consumo energético.	Kuokkanen <i>et al.</i> (2013)

Título	Notas importantes	Referência
	Distância entre eletrodos: 0,2-7,0 cm (tipicamente 0,5 – 2,0 cm) Tempo _{tratamento} : 5-60 min (tipicamente menos de 30 min) Densidade de corrente: 10 - 150 A/m ² pH neutro Consumo de energia: 0,002 - 58,0 kWh/m ³ Custo de operação: 0,0047-6,74 €/m ³	

2.2. Tratamento de efluentes de lagares de azeite por eletrocoagulação

O processo de eletrocoagulação aplicado aos efluentes de lagares de azeite encontra-se sintetizado na tabela 2 com a descrição das condições operatórias, assim como as principais conclusões alcançadas por cada autor.

Tabela 2: Revisão bibliográfica de efluentes de lagares de azeite tratados através de eletrocoagulação.

Material do eletrodo	Condições de operação	Notas importantes	Referência
Ânodo: alumínio Cátodo: alumínio Ou Ânodo: ferro Cátodo: ferro (3 placas de ânodo e 4 placas de cátodo)	$A_{imersa} = 60 \text{ cm}^2$ Distância entre eletrodos: 1,0 cm $V_{\text{efluente a tratar}} = 0,5 \text{ L}$ Agitado a 200 rpm Densidade de corrente: 150 – 1200 A/m ² pH: 2 - 12	Obtiveram-se bons resultados com ambos os eletrodos, mas com o alumínio foi maior a remoção de cor. Condições ótimas Densidade de corrente: 750 A/m ² Tempo de reação= 25 min Remoção de CQO= 76% Remoção de polifenóis= 91% Remoção de cor= 95% Consumo do eletrodo= 2,11 kg/m ³	Adhoum and Monser (2004)
2 grupos de eletrodos (ânodo/cátodo) Fe/Al, Al/Fe	Diferença de potencial= 12 V $A_{\text{efetiva}} = 35 \text{ cm}^2$ Distância entre eletrodos: 0,3 cm Densidade de corrente: 100 – 400 A/m ² pH: 4 - 9 Tempo _{reação} : 2 – 30 min	Condições ótimas Densidade de corrente: 200 A/m ² pH: 6 Tempo _{reação} : 30 min Ânodo de alumínio: Remoção de CQO= 52% Ânodo de ferro: Remoção de CQO= 42%	Inan <i>et al.</i> (2004)
Ânodo: agitador mecânico de alumínio ou ferro Cátodo: alumínio ou ferro	$\text{pH}_{\text{inicial}} = 5,5$ (alumínio) $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6,5$ (ferro) $V_{\text{efluente a tratar}} = 0,3 \text{ L}$ Agitado a 60 rpm Densidade de corrente: 200 - 750 A/m ² 0,5 g/L de policloreto de alumínio 2,3% de peróxido de hidrogénio	Elétrodo de ferro Tempo _{reação} : 1 – 3 horas Eficiência de remoção: 78 – 86% Consumo de energia: 55 - 188 kWh/m ³ Elétrodo de alumínio Tempo _{reação} : 1 – 3 horas Eficiência de remoção: 55 - 76% Consumo de energia: 62 - 302 kWh/m ³ Densidade de corrente: 200 - 750 A/m² (para o eletrodo de ferro) Tempo _{reação} : 1 hora Eficiência de remoção: 47 – 78% Consumo de energia: 13 - 55 kWh/m ³ Tempo _{reação} : 3 horas Eficiência de remoção: 62 – 86% Consumo de energia: 29 – 188 kWh/m ³	Tezcan <i>et al.</i> (2006)
Ânodo: ferro Cátodo: ferro	$A_{imersa} = 800 \text{ cm}^2$ Distância entre eletrodos= 2 cm	Eletrocoagulação e sedimentação como pré-tratamento para o processo biológico. Processo de eletrocoagulação:	Khoufi <i>et al.</i> (2007)

Material do eletrodo	Condições de operação	Notas importantes	Referência
	Tempo _{reação} =2 horas Corrente: 20 A e 40 V	pH _{final} = 7,2 Remoção de CQO= 34% CBO ₅ : aumentou de 12,5 para 14,5 gO ₂ /L CBO ₅ /CQO: aumentou de 0,33 para 0,58 Redução de cor= 75% Processo de eletrocoagulação seguido de sedimentação: Redução de CQO= 43% Redução de cor= 90%	
Ânodo: alumínio Cátodo: alumínio	A _{efetiva} = 18 cm ² Distância entre eletrodos= 2,8 cm V _{efluente a tratar} = 0,1 L Agitado a 200 rpm pH _{inicial} = 4,2 Densidade de corrente: 120 - 380 A/m ² Tempo _{reação} : 3 - 20 min 2 g/L de NaCl pH: 2 - 12	Condições ótimas Tempo _{reação} = 15 min Densidade de corrente= 250 A/m ² Remoção de CQO, cor e polifenóis > 70% Consumo do eletrodo= 0,085 kgAl/kgCQO _{removido} Consumo de energia= 2,63 kWh/kgCQO _{removido}	Hanafi <i>et al.</i> (2010)
4 grupos de eletrodos (ânodo/cátodo) Al/Fe, Fe/Al, Fe/Fe e Al/Al	A _{efetiva} = 91 cm ² V _{efluente a tratar} = 1,6 L Distância entre eletrodos: 0,6 - 3,0 cm Densidade de corrente: 250 - 1000 A/m ² Tempo _{reação} : 50 min	Condições ótimas Melhor combinação de eletrodos: Ânodo: alumínio Cátodo: ferro Distância entre eletrodos= 0,6 cm Densidade de corrente: 250 A/m ² Remoção de CQO= 40% pH _{final} : 7 Consumo do eletrodo= 2,15 gAl/m ³ Consumo de energia= 0,76 kWh/m ³	García-García <i>et al.</i> (2011)
Ânodo: alumínio Cátodo: alumínio	A _{efetiva} = 18 cm ² Distância entre eletrodos= 2,8 cm V _{efluente a tratar} = 0,1 L Sem agitação Tempo _{reação} : 15 min Densidade de corrente= 250 A/m ²	Eletrocoagulação como um pré-tratamento seguido do tratamento biológico. Eletrocoagulação: Remoção de CQO= 61% Remoção de polifenóis= 76% Remoção de cor= 92% Aumento da temperatura de 22 para 48 °C durante os 15 min de reação. Consumo de energia= 3,35 kWh/kgCQO _{removido} Eletrocoagulação seguida do tratamento biológico: Remoção de CQO= 79% Remoção de polifenóis= 92% Remoção de cor= 93% Consumo de energia= 6517 kWh/kgCQO _{removido}	Hanafi <i>et al.</i> (2011)
Ânodo: ferro Cátodo: ferro	Dimensão dos eletrodos: 12,5 x 6,0 cm [NaCl]: 0,1 - 1,5 g/L pH: 5 - 10	Combinação do processo de ultrafiltração e eletrocoagulação. Ultrafiltração: Remoção de CQO= 96% Ultrafiltração seguida de eletrocoagulação Densidade de corrente= 93 A/m ² pH: 5 - 7 Remoção de CQO= 97%	Yahiaoui <i>et al.</i> (2011)
Ânodo: alumínio Cátodo: alumínio Ou Ânodo: ferro Cátodo: ferro	Distância entre eletrodos= 5,5 cm Tempo _{reação} : 15 - 120 min Eléttodos de alumínio A _{efetiva} = 34,3 cm ² Densidade da corrente:	Condições ótimas Tempo _{reação} = 45 min Eléttodos de alumínio Densidade da corrente= 292 A/m ² Remoção de CQO= 59% Consumo de energia= 2,79	Coskun <i>et al.</i> (2012)

Material do eletrodo	Condições de operação	Notas importantes	Referência
	146 - 584 A/m ² Eléttodos de ferro A _{efetiva} = 40,6 cm ² Densidade da corrente: 123 - 492 A/m ²	kWh/kgCQO _{removido} Eléttodos de ferro Densidade da corrente= 246 A/m ² Remoção de CQO= 53%	

Adhoum and Monser (2004) testaram as mesmas condições operatórias para diferentes materiais de eletrodos (ânodo e cátodo de alumínio ou de ferro) e ambos conduziram a bons resultados tanto de remoção de CQO, como remoção de polifenóis, verificando-se uma melhoria na remoção de cor quando se utiliza o alumínio como ânodo e cátodo. Foi também avaliado o efeito do pH inicial do efluente de onde concluíram que não é necessário fazer um ajuste de pH, uma vez que a gama de pH normal dos efluentes de lagares de azeite está compreendida entre 4 - 6, e é nesta gama de valores que se obtêm as maiores remoções. A densidade de corrente foi variada entre 150 - 1200 A/m², e neste caso de estudo a densidade ótima para o efluente em questão foi de 750 A/m².

Inan *et al.* (2004) e García-García *et al.* (2011) utilizaram como ânodo o alumínio e o ferro como cátodo e a situação inversa. Em ambos os casos de estudo, os melhores resultados foram obtidos com a sequência ânodo - alumínio e cátodo - ferro. Antes de cada ensaio os eletrodos são imersos em 1% de HCl durante algumas horas (8 e 12 horas) No primeiro artigo a distância mantida entre os eletrodos foi de 0,3 cm e uma densidade de corrente de 200 A/m² que conduziu a uma remoção de CQO de 52% e no segundo obteve-se uma remoção de CQO de 40% quando a distância entre eletrodos foi de 0,6 cm e a densidade de corrente igual a 250 A/m².

Uma situação diferente foi estudada por Tezcan *et al.* (2006) em que o ânodo é o próprio agitador mecânico inserido no reator de eletrocoagulação e do mesmo material que o cátodo (alumínio ou ferro). As amostras são centrifugadas a 3000 rpm antes de se aplicar as técnicas analíticas. Neste caso, o material que conduziu a resultados mais promissores foi o ferro com uma remoção de 86% quando se utiliza uma densidade de corrente de 750 A/m² e a reação tem a duração de 3 horas.

Nos trabalhos realizados pelas equipas de Khoufi *et al.* (2007) e Hanafi *et al.* (2011) o processo de eletrocoagulação foi aplicado aos efluentes como um pré-tratamento para a depuração via biológica. A eletrocoagulação reduz significativamente a quantidade de matéria orgânica, tornando o efluente menos tóxico e assim, é possível a aplicação do tratamento biológico, uma vez que as bactérias responsáveis pelo tratamento já não são inibidas pela matéria orgânica presente no efluente. Yahiaoui *et al.* (2011) fizeram a combinação do processo de ultrafiltração e eletrocoagulação, atingindo uma remoção de CQO de 97%.

Hanafi *et al.* (2010) otimizaram os parâmetros processuais do tratamento de um efluente de lagar de azeite por eletrocoagulação com elétrodos de alumínio. Os resultados mostram que utilizando as seguintes condições: tempo de eletrólise de 15 minutos, a adição de 2 g/L de NaCl, com um pH inicial de 4 e uma densidade de corrente igual a 250 A/m^2 , a remoção de CQO e da concentração de polifenóis são superiores a 70%.

Um outro exemplo de aplicação do processo de eletrocoagulação é o estudo realizado por Coskun *et al.* (2012) em que é estudada a influência das condições operacionais (tempo de reação e densidade da corrente) na eficiência de remoção de CQO para elétrodos de alumínio e de ferro. Os melhores resultados foram obtidos para os elétrodos de alumínio em que a remoção de CQO foi de 59% quando o tempo de reação foi de 45 minutos e a densidade de corrente igual a 292 A/m^2 .

2.3. Eletrocoagulação com elétrodos de zinco

Recentemente foram desenvolvidos dois estudos de eletrocoagulação em que o zinco é utilizado como eletrodo para o tratamento de um efluente de laticínios e outro para a remoção de boro num efluente industrial (tabela 3).

Vasudevan *et al.* (2013) concluíram que a melhor combinação dos parâmetros do processo de eletrocoagulação foi: zinco como material do ânodo e aço inoxidável como cátodo; uma distância entre elétrodos de 0,5 cm e uma densidade de corrente de 20 A/m^2 . Com estas condições operatórias foi alcançada uma remoção de boro de 93% e um consumo energético de $1,007 \text{ kWh/m}^3$.

Para tratar um efluente da indústria de laticínios, Valente *et al.* (2013), utilizaram elétrodos de zinco tanto para o ânodo como para o cátodo mantendo entre eles uma distância de 0,6 cm e uma densidade de corrente de 86 A/m^2 e com estas condições a remoção de CQO e de cor foi de 58% e 91%, respectivamente.

Em suma, com a análise destes estudos verifica-se que o zinco é um potencial material a utilizar como eletrodo no tratamento de efluentes através da eletrocoagulação.

Tabela 3: Eletrocoagulação com elétrodos de zinco.

Efluente/ poluente	Material do elétrodo	Condições de operação	Notas importantes	Referência
Boro	Ânodo: zinco Cátodo: aço inoxidável	$A_{efetiva}=20\text{ cm}^2$ Densidade de corrente: 10–40 A/m^2 pH: 2-12 Volume de efluente= 0,90 L Distância entre elétrodos: 0,3 - 1,1 cm	Nas condições operatórias ótimas: Distância entre elétrodos= 0,5 cm pH= 7 Densidade de corrente= 20 A/m^2 Eficiência de remoção= 93% Consumo de energia= 1,007 kWh/m^3	Vasudevan <i>et al.</i> (2013)
Indústria de laticínios	Ânodo: zinco Cátodo: zinco 4 placas	Distância entre elétrodos: 0,6 cm $A_{elétrodo}/V_{efluente}=28,8\text{ m}^2/m^3$ Densidade de corrente: 50 – 117 A/m^2 Tempo de eletrólise: 26–74 min pH: 4 - 8 Ensaio realizados sem agitação	Nas condições operatórias ótimas: Densidade de corrente= 86 A/m^2 Tempo _{eletrólise} = 43min pH _{inicial} = 7,2 Remoção de CQO= 58% Remoção de turbidez= 91% Remoção de sólidos suspensos totais= 77% Remoção de sólidos suspensos voláteis= 81% Remoção de sólidos totais= 25% Remoção de sólidos dissolvidos totais= 5% Remoção de sólidos suspensos fixos= 27% Aumento da fração de sólidos dissolvidos fixos de 60% Aumento do pH do efluente para 11	Valente <i>et al.</i> (2013)

3. Procedimento experimental

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais e as técnicas analíticas realizadas.

3.1. Preparação de soluções

3.1.1. Solução-mãe

A solução-mãe foi constituída por seis ácidos fenólicos, que normalmente se encontram nos efluentes de lagares de azeite, ácidos gálico (*Fluka*, 98%), trans-cinâmico (*Sigma-Aldrich*, 99%), 3,4-dihidroxibenzóico (*Alfa Aesar*, 97%), 3,4-dimetoxibenzóico (*Sigma-Aldrich*, 99%), 3,4,5-trimetoxibenzóico (*Sigma-Aldrich*, 99%) e 4-hidroxibenzóico (*Sigma-Aldrich*, 99%). A solução foi preparada com uma concentração de 100 mg/L de cada ácido. Na figura 2 encontra-se a fórmula estrutural dos seis ácidos fenólicos utilizados.

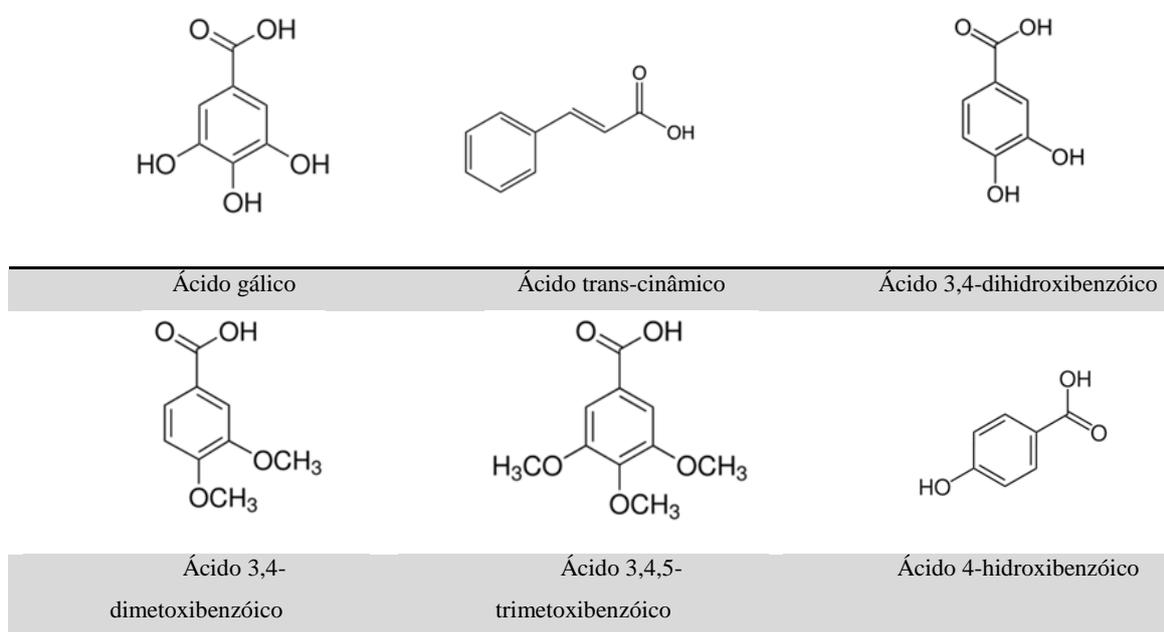


Figura 2: Estrutura química dos ácidos fenólicos.

3.1.2. Água tamponada

Foi realizado um ensaio com o efluente simulado utilizando uma solução-tampão de fosfato a pH 3 de forma a manter constante o pH da solução. Dissolveram-se 3,40 g de

dihidrogenofosfato de potássio (*José M. Vaz Pereira, S.A.*) em 900 mL de água destilada, de seguida, com ácido fosfórico (*Fluka, 85%*), ajustou-se o pH para 3 e por fim fez-se o volume até 1000 mL.

3.2. Pré-tratamento do efluente real

Para além do efluente sintético foi também utilizado efluente real proveniente de uma indústria de lagares de azeite. Este efluente teve que ser previamente filtrado para se removerem os sólidos suspensos.

3.3. Processo eletroquímico

Em cada ensaio foram então utilizados dois elétrodos, um cátodo de aço inoxidável e um ânodo de zinco, ambos em placas retangulares de dimensão igual (8,5x2,5x0,1 cm), com uma área efetiva de 33.5 cm². Antes de cada utilização, os elétrodos foram lavados com uma solução ácida de HCl diluída (5 - 10%) e em seguida passados por água destilada.

A montagem experimental consiste principalmente na célula eletroquímica. O reator é um cilindro de *Perspex*, com uma tampa com duas aberturas, uma para a colocação do par de elétrodos e a outra para possibilitar a recolha de amostras. Este reator tem paredes duplas de modo a manter a temperatura do meio reacional constante, a cerca de 20 °C, recorrendo para tal a uma cabeça de aquecimento. Para garantir a homogeneidade da solução utilizou-se uma placa de agitação, operando a 300 rpm. Em cada ensaio foram tratados 1000 mL do efluente sintético e o mesmo volume para o efluente real.

Para que os elétrodos mantivessem a mesma área imersa ao longo do tempo foi desenhado um flutuador de acordo com as características do reator. Neste flutuador foram colocados os elétrodos em paralelo, variando a distância entre eles (0,5; 1,0 e 2,0 cm).

De modo a fornecer energia ao sistema, os elétrodos foram conectados a uma fonte de alimentação (*DC HY 301*) à qual está ligado um multímetro (*NORU NR 908-146*), que permitia seguir com maior rigor a intensidade da corrente pretendida (0,40; 0,84 e 1,68 A). Ao longo do tempo foi registada a diferença de potencial.

Para que o sistema funcionasse foi necessário adicionar NaCl (*José M. Vaz Pereira, S.A.*) ao eletrólito para que a solução fosse condutora de corrente elétrica. A solução-mãe inicialmente tinha uma condutividade de 0,14 mS/cm e consideram-se soluções condutoras de

corrente elétrica a partir do valor de 2,50 mS/cm (Cañizares et al., 2006). No ensaio do efluente real não se adicionou sal, visto este já possuir condutividade suficiente para o processo (5,94 mS/cm).

Cada ensaio teve uma duração de 180 minutos, ao longo da qual foram sendo retiradas amostras periodicamente para se avaliar a evolução do processo. Em cada amostra foi medida a condutividade através do medidor *Consort C863*.

Seguidamente, com o objetivo de separar a fase sólida da fase aquosa, cada amostra foi centrifugada a 3500 rpm (Nahita 2655). Após a centrifugação, foi medido o pH utilizando o medidor *Consort C863*, em cada amostra. Como o pH do meio reacional é um parâmetro importante a ser estudado, este foi variado entre 3, 7 e 9.

De modo a avaliar a evolução do tratamento ao longo do tempo foram realizadas técnicas analíticas, como o Conteúdo Fenólico Total (TPh), a Carência Química de Oxigênio (CQO), a Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO₅), a Eco-toxicidade, a análise da concentração de cada ácido fenólico ao longo do tempo do processo e a dissolução do metal para a solução.

3.4. Técnicas Analíticas

Nesta secção são descritas as técnicas analíticas utilizadas na determinação do Conteúdo Fenólico Total (TPh), Carência Química de Oxigênio (CQO), Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO₅), Eco-toxicidade (LUMIS_{tox}), concentração de cada ácido fenólico ao longo do tempo do processo e a dissolução do metal para a solução.

Para cada técnica analítica, as amostras foram analisadas em duplicado obtendo-se entre medições desvios inferiores a 10% para o TPh, 8% para o CQO, e de 20% para o CBO₅, relativamente à Eco-toxicidade os desvios obtidos não ultrapassam os 2%.

3.4.1. Conteúdo Fenólico Total (TPh)

Para medir o conteúdo fenólico total recorreu-se ao método de *Folin-Ciocalteu*. Numa célula foram introduzidos 20 µL da amostra do efluente, 1580 µL de água destilada, 100 µL de reagente *Folin-Ciocalteu (Scharlau)* e 300 µL de carbonato de sódio (*Riedel-de Hën*, 99,8%). De igual forma foi feita uma solução-branco, onde a amostra foi substituída por água destilada. As células foram colocadas no escuro onde permaneceram durante 120 minutos.

Seguidamente, para determinar a absorvância das amostras utilizou-se um espectrofotómetro (*T60 U PG instruments*), com um comprimento de onda de 765 nm.

Para se poder relacionar os valores da absorvância com a concentração fenólica total foi necessário realizar previamente uma curva de calibração usando soluções-padrão com diferentes concentrações de ácido gálico, assim os valores de TPh são expressos em mg/L equivalente de ácido gálico (Martins *et al.*, 2008).

3.4.2. Carência Química de Oxigénio (CQO)

A carência química de oxigénio mede indiretamente a quantidade necessária de oxigénio para degradar totalmente a matéria orgânica presente na amostra de efluente e foi determinada segundo o método 5220 D estabelecido nos *Standard Methods (Closed Reflux)* (Greenberg *et al.*, 1985). Este teste consiste na degradação da matéria orgânica por um forte oxidante químico, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) (*Panreac*, 99,5%) em excesso, em meio ácido (H_2SO_4) (*Scharlau*, 96,0%). O sulfato de prata (Ag_2SO_4) (*Panreac*, 99,5%) é adicionado para atuar como um catalisador na oxidação da matéria orgânica e o sulfato de mercúrio ($HgSO_4$) (*Panreac*, 99,0%) para evitar a interferência de halogenetos.

Num frasco foram introduzidos 1,2 mL de dicromato de potássio, 2,8 mL de solução ácida e 1,0 mL da amostra de efluente. Em seguida, as soluções foram colocadas durante 120 minutos num termoreator (*WTW CR3000 instrument*), previamente aquecido a uma temperatura de 150 °C. Ao fim de 120 minutos, os frascos foram arrefecidos à temperatura ambiente e leu-se o CQO da mistura num fotómetro a 600 nm (*WTW MP M3000*). Os resultados obtidos são expressos em mg O_2/L .

3.4.3. Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO₅)

A carência bioquímica de oxigénio corresponde à quantidade de oxigénio consumido na degradação da matéria orgânica pelos microrganismos presentes na amostra de efluente, e é expressa em mg O_2/L . Usualmente, o parâmetro mais utilizado é o CBO₅, que corresponde ao oxigénio consumido durante 5 dias. Esta técnica foi efetuada segundo os *Standard Methods* (Greenberg *et al.*, 1985).

Para a realização deste teste foi necessário preparar uma água de diluição, composta por cloreto de ferro ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (*Riedel-de Häen*, 99%), cloreto de cálcio ($CaCl_2$), sulfato de magnésio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) (*José M. Vaz Pereira, S.A.*) e uma solução tampão rica em nutrientes: KH_2PO_4 (*José M. Vaz Pereira, S.A.*), K_2HPO_4 (*José M. Vaz Pereira, S.A.*), NH_4Cl

(José M. Vaz Pereira, S.A.), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haen). Esta gua foi preparada e arejada num período de 24 horas antes da realização do teste. Como inóculo, que corresponde à fonte de microrganismos, utilizaram-se bactérias provenientes de terra de jardim e lamas de lixiviado de aterro gentilmente cedidas pela indústria. Uma condição para aplicar este teste é que o pH das amostras a analisar seja de 7; por isso, quando necessário, fez-se um ajuste do pH.

Num *erlenmeyer* de 300 mL foram introduzidos 300 μL de inóculo, a água de diluição e um volume específico de amostra de efluente. Este volume foi determinado segundo a gama de CQO com que se trabalha e neste caso os volumes utilizados são de 1 e 2 mL de amostra para o efluente simulado e 0,05 mL para o efluente real (Metcalf and Eddy, 2003) . De forma análoga foi preparada uma solução- branco, mas sem a presença da amostra de efluente.

Através do medidor *WTW INOLab 740* mediu-se a concentração inicial de oxignio dissolvido na amostra, $[\text{O}_2]_i$, em seguida os erlenmeyers foram fechados e mantidos numa estufa a 20 $^\circ\text{C}$ durante 5 dias. Ao fim deste período de tempo, repetiu-se a medição do oxignio dissolvido, $[\text{O}_2]_f$. O CBO_5 foi determinado a partir da equação (1).

$$\text{CBO}_5 = \frac{([\text{O}_2]_i - [\text{O}_2]_f) - ([\text{O}_2]_{bi} - [\text{O}_2]_{bf})}{\frac{V_{amostra}}{V_{total}}} \quad (1)$$

Onde $[\text{O}_2]_{bi}$ e $[\text{O}_2]_{bf}$ correspondem à concentração de oxignio no início e ao fim de 5 dias na solução-branco, $V_{amostra}$ é o volume da amostra de efluente e V_{total} é o volume total no *erlenmeyer*.

3.4.4. Eco-Toxicidade (*LUMIStox*)

A toxicidade das amostras de efluente foi verificada através de um teste de bioluminescência, segundo o método DIN/EN/ISO 11348 dos *Standard Methods*, com o medidor *LUMIStox* (*Dr. Lange, Germany*). As bactérias luminescentes utilizadas foram as *Vibrio fischeri*. O pH das amostras teve de ser corrigido para pH 7. Inicialmente foi preparada uma solução de 2% de NaCl, necessária para diluir as amostras. Este teste consiste na medição da luz produzida antes e depois da incubo das bactérias durante 15 minutos a 15 $^\circ\text{C}$, com várias diluições de cada amostra. Os níveis de eco-toxicidade são representados pelos indicadores EC_{20} e EC_{50} , que representam as concentrações necessárias para inibir 20% ou 50% das bactérias, respetivamente.

3.4.5. Análise da concentração dos diferentes ácidos fenólicos presentes no efluente

A cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para avaliar a concentração de cada composto fenólico da solução-mãe. As amostras foram injetadas automaticamente (*Knauer, Smartline 3800*) com um volume de injeção de 20 µL. A fase móvel constituída por 20% de metanol (*Carlo ERBA reagentes group*) em água, ligeiramente acidificada com ácido fosfórico, foi bombeada (*K-1001 Knauer WellChrom*) com uma taxa de fluxo de 1 mL/min através de uma coluna *C18* a uma temperatura de 85 °C. A detecção foi realizada num detetor-UV (*Knauer*) a 280 nm.

A calibração do HPLC foi feita a partir da análise de algumas soluções com diferentes concentrações dos ácidos fenólicos utilizados e com base nas áreas dos picos obtidos foi possível determinar a curva de calibração. Foram também analisadas soluções com concentração conhecida de um único composto com o objetivo de determinar o correspondente tempo de retenção.

3.4.6. Dissolução do metal para a solução

A estabilidade do eléctrodo de zinco foi avaliada, em termos de corrosão do material, através da medição da concentração deste metal na solução por absorção atómica recorrendo ao equipamento *Perkin-Elmer 3300, Waltham, MA*.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo é caracterizado o efluente simulado (solução-mãe) e o efluente real de lagar de azeite. São também discutidas as condições operacionais do processo de eletrocoagulação como o efeito do pH inicial e a condutividade do efluente, a intensidade da corrente e a distância entre os elétrodos. Depois de otimizado o processo de eletrocoagulação foi realizado um ensaio com o efluente real nas condições operatórias ótimas.

4.1. Efluente simulado

O efluente sintético foi preparado de acordo com a composição típica dos efluentes de lagares de azeite (Balice and Cera, 1984). Na tabela 4 são apresentadas as principais características deste efluente.

Tabela 4: Caracterização do efluente simulado.

Parâmetro	Solução-mãe
pH	3,2 ± 0,3
Condutividade (mS/cm)	0,14 ± 0,01
TPh (mgAG/L)	323 ± 7
CQO (mgO ₂ /L)	1118 ± 41
CBO ₅ (mgO ₂ /L)	372 ± 20
CBO ₅ / CQO	0,33
EC ₂₀ (%)	10 ± 2
EC ₅₀ (%)	36 ± 2

Analisando a tabela 4, verifica-se que o efluente sintético é uma solução ácida (pH 3,2) devido ao facto de a sua composição ser unicamente de ácidos fenólicos. Relativamente à condutividade, não se considera que este efluente seja condutor de corrente elétrica, uma vez que tem uma condutividade inferior a 2,50 mS/cm (Cañizares *et al.*, 2006) A elevada concentração de ácidos fenólicos expressa no valor de TPh (323 mgAG/L) é característica dos efluentes de lagares de azeite, sendo este um dos principais parâmetros a reduzir no tratamento de efluentes. A quantidade de matéria orgânica traduzida no valor de CQO (1118 mgO₂/L) e de CBO₅ (372 mgO₂/L) toma valores muito elevados relativamente aos limites legais de descarga de efluentes residuais. Os valores limite de emissão na descarga de águas

residuais, entre eles, o pH, a temperatura, a carência química de oxigênio (CQO), a carência bioquímica de oxigênio (CBO₅) e concentração de fenóis são legislados e podem ser encontrados no Decreto-Lei 236/98 de 1 de Agosto. O principal objetivo do tratamento de efluentes é a obtenção de um efluente de acordo com os limites legais para que possa ser descarregado em meio hídrico. Estes limites estabelecem que um efluente não deve ter valores de CQO e CBO₅ superiores a 150 e 40 mgO₂/L, respectivamente. Quando estes valores não são alcançados, o efluente deverá ser sujeito a outros tratamentos de forma a reduzir a sua toxicidade e aumentar a sua biodegradabilidade para que posteriormente os tratamentos biológicos permitam atingir os valores legais.

A biodegradabilidade de um efluente é avaliada pela razão entre o CBO₅ e o CQO. Um efluente é totalmente biodegradável se a sua razão toma valores superiores a 0,4 (Esplugas *et al.*, 2004). A solução-mãe tem uma elevada toxicidade, traduzida nos baixos valores de EC. Este efluente é então impróprio para o tratamento biológico, uma vez que é tóxico para os microrganismos, demonstrando a necessidade da aplicação de outro tipo de tratamento, como por exemplo o processo de eletrocoagulação.

4.1.1. Efeito do pH

O pH inicial do efluente é um dos parâmetros com maior relevância no processo de eletrocoagulação. A solução-mãe tem como característica um pH 3; assim para avaliar o efeito deste parâmetro foram realizadas experiências com valores de pH de 3, 7 e 9. As restantes condições de operação foram mantidas constantes, operando com uma densidade de corrente de 120 A/m², a distância entre elétrodos de 1,0 cm e com uma concentração de NaCl de 1,5 g/L. Na Figura 3 a) e b) é apresentada a evolução da concentração residual de matéria orgânica e dos compostos fenólicos, respectivamente, ao longo do tempo de reação, para os diferentes pHs estudados.

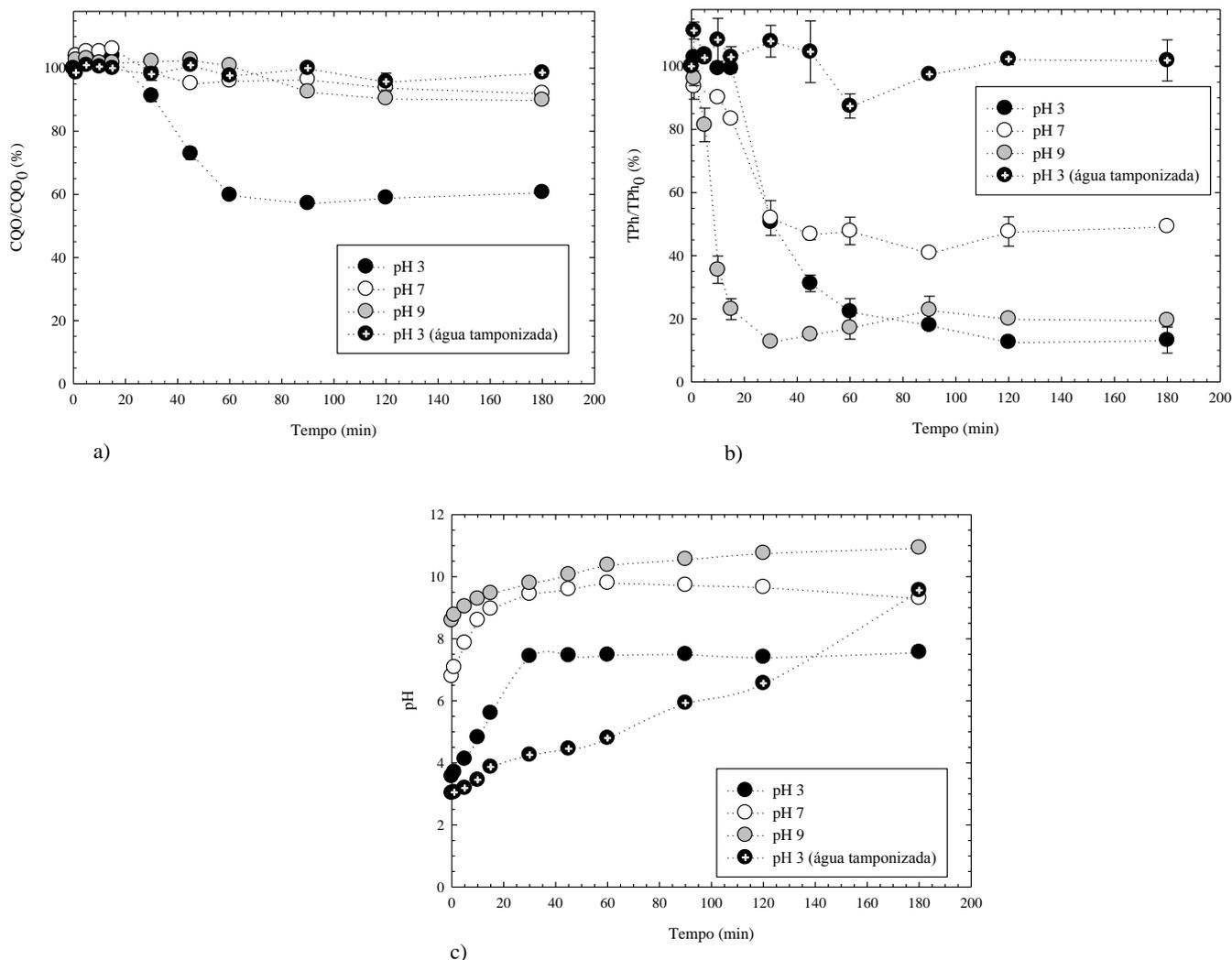
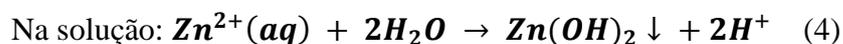
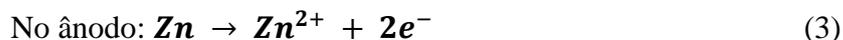
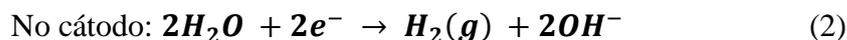


Figura 3: Efeito da variação de pH no CQO residual (a), no TPh residual (b) e variação do pH da solução ao longo do tempo de reação (c). (120 A/m^2 ; 1,0 cm de distância entre os elétrodos; 1,5 g/L de NaCl).

Os melhores resultados são obtidos para pH inicial do efluente igual a 3, experiência em que se observa uma redução de matéria orgânica e da concentração de ácidos fenólicos correspondente a valores finais de CQO/CQO_0 e TPh/TPH_0 de 61% e 14%, respectivamente. Quando se varia o pH do efluente para 7 e 9 os resultados obtidos são inferiores aos obtidos para o pH 3, e idênticos entre eles. Portanto o pH ideal para o processo de eletrocoagulação é 3.

Segundo o diagrama de *Pourbaix* (figura 4), que relaciona o potencial elétrico e o pH é possível prever as condições sob as quais pode ocorrer a corrosão, imunidade e passividade de um metal. Cada zona corresponde à existência de um composto metálico na sua forma mais estável e a zona de corrosão corresponde às zonas do gráfico em que as condições de pH e potencial são favoráveis à corrosão, que em provoca a destruição do material. Nestas áreas as formas mais estáveis são iônicas, Zn^{2+} e ZnO_2^{2-} . A zona de passivação corresponde às

reações (2), (3) e (4) descrevem o que acontece no ânodo, no cátodo e na solução (Vasudevan *et al.*, 2013)



No efluente a pH 7 e 9, não existe a fase inicial de formação de coagulantes. Assim não se formam hidróxidos para agregar os poluentes, daí obter-se uma menor eficiência de remoção no processo de eletrocoagulação. Por outro lado, os ácidos fenólicos são muito sensíveis a variações de pH, oxidando facilmente; assim com o efluente a pH 9, observa-se uma mudança de cor inicial para verde, resultado da formação de quinonas, não detetáveis como fenóis pelos métodos analíticos utilizados.

Uma vez verificado que o pH inicial ideal do efluente é 3, foi efetuado um ensaio com uma solução tamponada a pH 3, com o objetivo de manter o pH da solução constante. Contudo, com este ensaio obtiveram-se remoções inferiores relativamente aos ensaios anteriormente realizados. Na figura 3 c) pode-se observar que o pH de todos os ensaios aumenta ao longo do tempo da reação incluindo o ensaio com a solução tamponada, verificando-se que a tamponização utilizada não foi suficiente. Esta situação é devida às reações que ocorrem no cátodo, nomeadamente a evolução de hidrogénio, e à diminuição do conteúdo dos ácidos fenólicos. Durante o processo de eletrocoagulação no cátodo vão sendo produzidas bolhas de hidrogénio, e quando as moléculas de água recebem eletrões formam os iões hidroxilo que aumentam o pH do meio. Quando o pH inicial do efluente é 3, no fim do processo de eletrocoagulação a solução está a pH neutro e assim pode ser diretamente utilizada num processo biológico não havendo necessidade de ajuste de pH.

Comparando a evolução do CQO residual e do TPh residual, verifica-se que o CQO residual não acompanha a tendência do TPh residual, uma vez que a fração TPh/CQO não se mantém constante, como se pode ver na figura 5. No processo de eletrocoagulação só deveria ocorrer precipitação ou adsorção dos poluentes, o que faria com que a razão TPh/CQO se mantivesse constante ao longo do tempo. Contudo, com os resultados obtidos é possível inferir que também ocorre a oxidação dos compostos orgânicos para compostos intermediários que são contabilizados como CQO mas já não têm carácter fenólico.

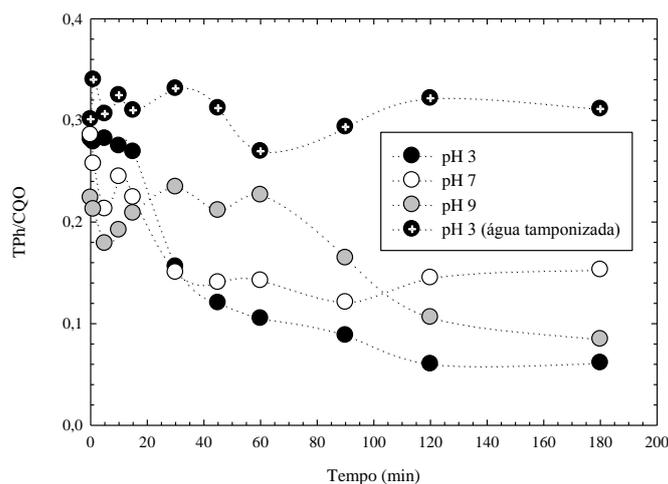


Figura 5: Variação da razão entre o TPh e CQO ao longo do tempo de reação.

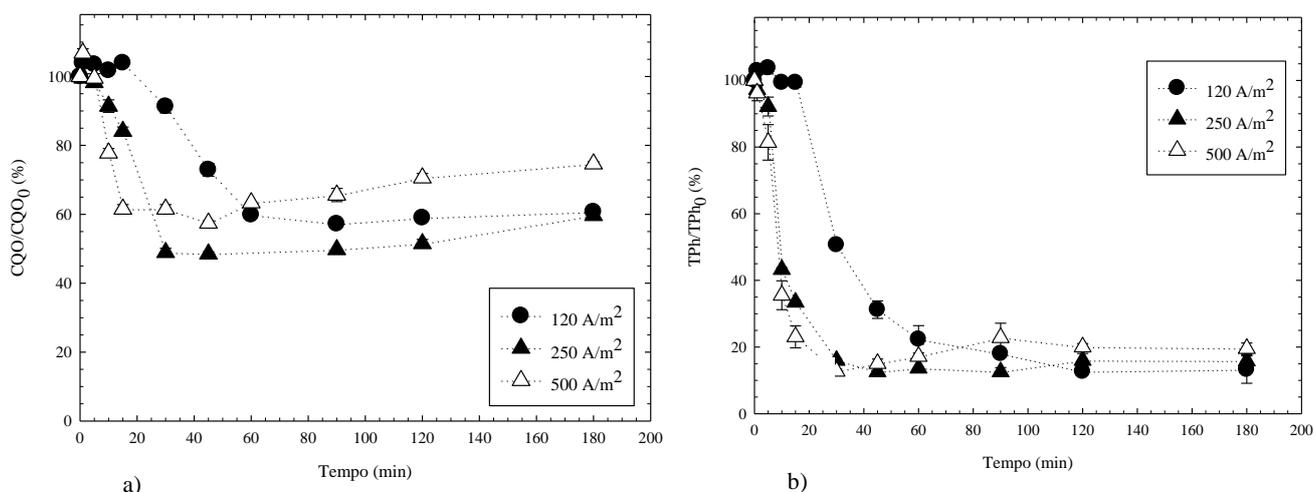
4.1.2. Efeito da densidade da corrente

A densidade da corrente foi também avaliada para este sistema e foi variada entre 120, 250 e 500 A/m². Nos ensaios anteriores, concluiu-se que o pH inicial do efluente para o qual se obtiveram melhores resultados foi 3 sem tamponização; assim para avaliar a influência da densidade da corrente na eficiência de remoção da matéria orgânica e da concentração dos compostos fenólicos mantiveram-se constantes as restantes condições operatórias, a distância entre elétrodos de 1,0 cm e 1,5 g/L de NaCl.

No processo de eletrocoagulação é aplicada uma corrente contínua entre os elétrodos metálicos imersos no efluente, e esta corrente elétrica promove a dissolução do elétrodo de zinco (ânodo) responsável pela formação das espécies coagulantes que desestabilizam e agregam as partículas contaminantes presentes no efluente. Portanto a densidade de corrente aplicada ao sistema determina a quantidade de iões libertada na forma de Zn²⁺ e a quantidade de coagulante resultante; desta forma, quanto maior a quantidade de iões Zn²⁺ dissolvidos na solução maior é a taxa de formação de Zn(OH)₂, e consequentemente uma maior eficiência de remoção tanto de CQO como de TPh (Vasudevan *et al.*, 2013). Além disso, a corrente elétrica não só determina a taxa de produção dos coagulantes, mas também a taxa de formação de bolhas de hidrogénio e o crescimento dos flocos, que podem influenciar na eficiência do processo. No processo de eletrocoagulação a formação das bolhas de hidrogénio também promovem a flutuação, contribuindo para o aumento da eficiência do mesmo. Assim, com o aumento da densidade de corrente, aumenta a densidade de bolhas (hidrogénio) e diminui o seu tamanho, resultando num aumento do fluxo ascendente e uma maior remoção de poluentes por flutuação.

Analisando os gráficos da figura 6 a) e b), o ensaio com a densidade de corrente de 250 A/m² foi o que levou a uma maior redução de matéria orgânica, traduzida nos valores de CQO/CQO₀ de 60% e uma concentração de ácidos fenólicos, TPh/TPh₀ de apenas 16%, sendo, no entanto, estes valores muito próximos das remoções finais para 120 A/m² onde se obtiveram 61% para a diminuição do CQO e 14% para o TPh. Quando se aumentou a densidade de corrente para 500 A/m² os resultados no final do processo não se traduziram num aumento da eficiência de remoção, pelo contrário, neste ensaio a diminuição tanto de CQO (75%) como de TPh (20%) residual foi menor relativamente aos ensaios com densidades de corrente de 120 e 250 A/m². Contudo, no início do processo, até cerca de 15 min, o comportamento do sistema é fortemente influenciado pelo aumento deste parâmetro, já que se verifica uma remoção nula de CQO no caso de 120 A/m², enquanto que é possível obter reduções de 84% para 250 A/m² e de 61% para 500 A/m². Isto parece apontar para a vantagem da utilização de densidades de corrente elevadas que permitem atingir eficiências significativas de eletrocoagulação em períodos de tempo de operação muito baixos. Posteriormente, o aumento da densidade de corrente pode ter levado ao aumento da turbulência do sistema e consequentemente as partículas responsáveis pela coagulação não tiveram tempo suficiente para se aglomerarem e removerem as partículas poluentes.

Na figura 6 c) pode-se observar a evolução do pH ao longo do tempo de reação que sustenta os resultados obtidos. Outros fatores a ter em conta na otimização do processo relativamente à escolha da densidade de corrente são os custos energéticos associados a esta energia, como também a estabilidade dos elétrodos ao longo do tempo de reação.



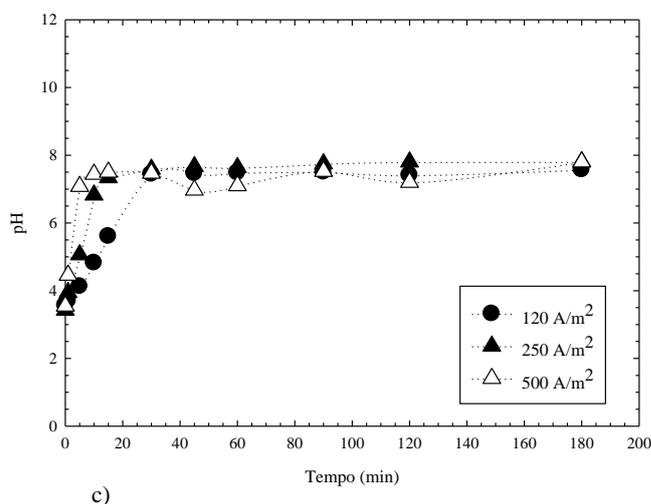


Figura 6: Efeito da variação da densidade de corrente no CQO residual (a), no TPh residual (b) e variação do pH da solução ao longo do tempo de reação (c). (pH 3; 1,0 cm de distância entre os elétrodos; 1,5 g/L de NaCl).

4.1.3. Efeito da distância entre elétrodos

Para estudar o efeito da distância entre os elétrodos no processo de eletrocoagulação foram realizados ensaios com diferente espaçamento entre estes. A distância entre os elétrodos foi de 0,5; 1,0 e 2,0 cm mantendo constantes os outros parâmetros (pH inicial do efluente a 3, densidade de corrente de 250,0 A/m² e 1,5 g/L NaCl).

A distância entre os elétrodos influencia na quantidade de energia que é necessária fornecer ao sistema para gerar um campo elétrico e induzir o movimento de iões. Com uma menor distância entre os elétrodos é necessária uma menor quantidade de energia para movimentar os iões uma vez que o caminho que estes têm que percorrer também é menor, devido à diminuição da resistência do meio (Vasudevan *et al.*, 2013). De acordo com as características do efluente, a eficiência do processo pode ser melhorada variando-se a distância entre os elétrodos.

Pela análise do gráfico da figura 7 a) relativamente à redução da quantidade de matéria orgânica traduzida pelo valor de CQO/CQO₀ os três ensaios com distâncias diferentes entre os elétrodos conduziram a valores semelhantes; contudo o melhor foi o ensaio com 1,0 cm de distância entre os elétrodos que resultou num CQO residual de 60%. Relativamente ao TPh residual (figura 7 b)), o melhor ensaio foi também o realizado com a menor distância entre os elétrodos (0,5 cm) resultando numa concentração de ácidos fenólicos residual de 8%. Neste ensaio houve dificuldade em manter a distância entre os elétrodos, observando-se uma pequena aproximação destes na sua base, ou seja não foi possível garantir eficazmente o valor de 0,5 cm entre os elétrodos. Analisando a variação de pH, representada na figura 7 c),

conclui-se que a distância entre os elétrodos não tem influência no pH ao longo do processo. Assim a distância entre os elétrodos nos restantes ensaios foi mantida com o valor de 1,0 cm.

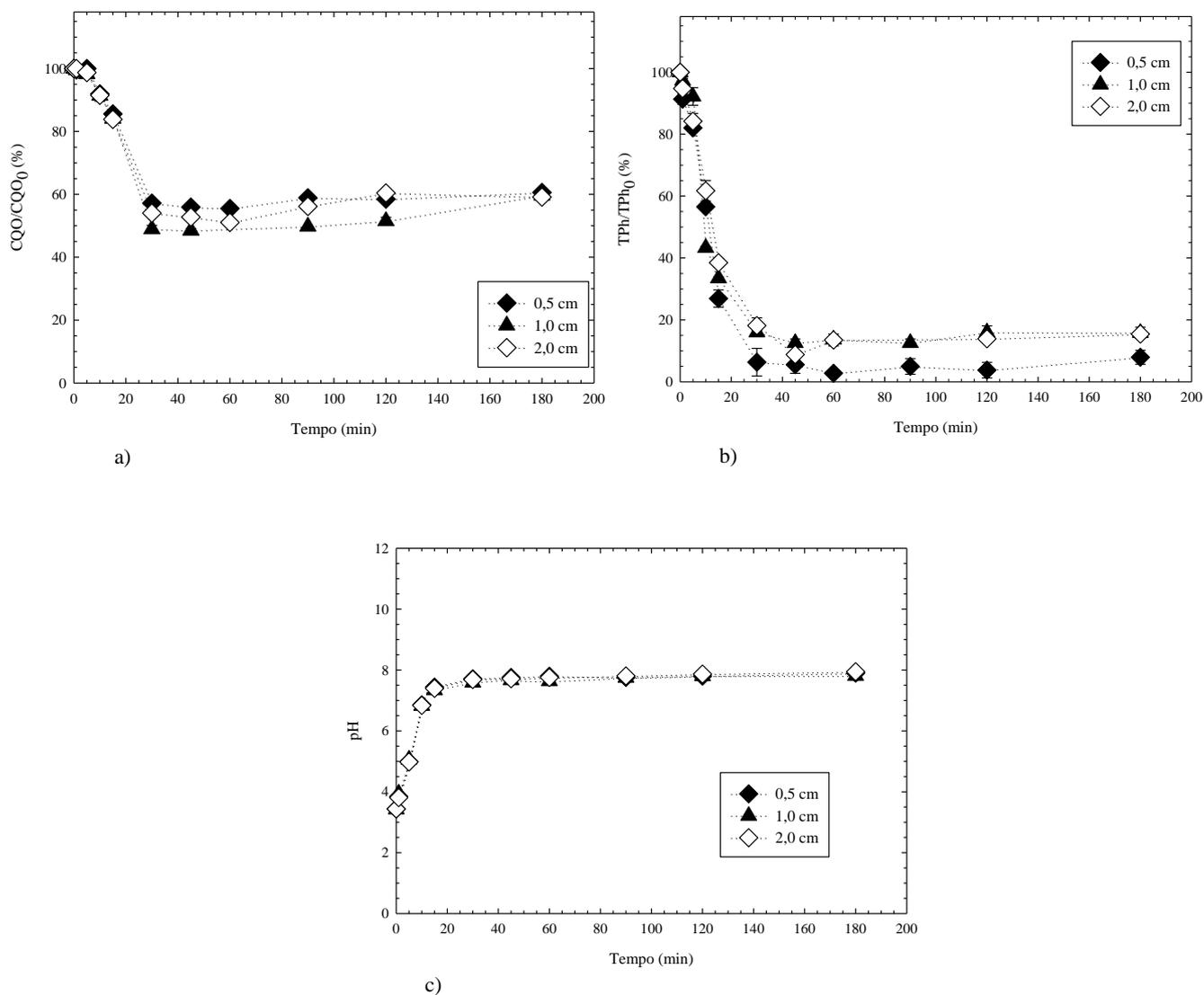


Figura 7: Efeito da variação da distância entre os elétrodos no CQO residual (a), no TPh residual (b) e variação do pH da solução ao longo do tempo de reação (c). (pH 3; 250 A/m²; 1,5 g/L de NaCl).

4.1.4. Efeito do eletrólito

No processo de eletrocoagulação é necessário que o efluente seja condutor de corrente elétrica, e considera-se que uma solução é condutora a partir do valor de 2,50 mS/cm (Cañizares *et al.*, 2006). Assim como o efluente simulado inicialmente tinha uma condutividade de apenas 0,14 mS/cm foi necessário a adição de um eletrólito ao meio para aumentar esse valor. Realizaram-se ensaios com NaCl e Na₂SO₄ de modo a estudar o seu efeito no meio reacional (Figura 8 a) e b)).

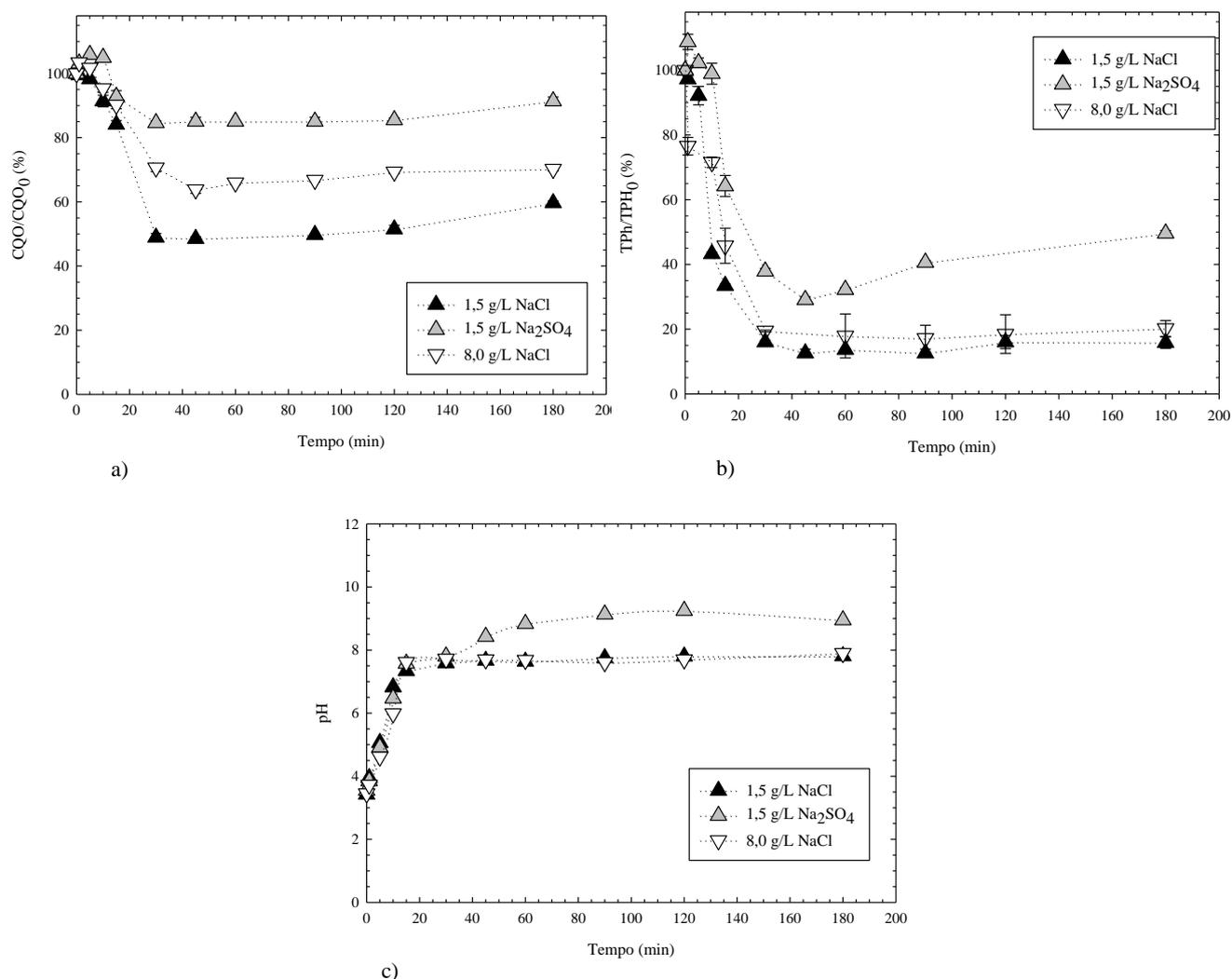
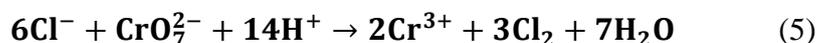


Figura 8: Efeito da variação do eletrólito no CQO residual (a), no TPh residual (b) e variação do pH da solução ao longo do tempo de reação (c). (pH 3; 250 A/m²; 1,0 cm de distância entre os eletrodos).

O NaCl foi utilizado por proporcionar uma boa condutividade ao efluente e também pelo facto de este reagente por si só ser um agente oxidante de compostos orgânicos e assim melhorar a eficiência do processo e consequentemente reduzir o consumo de energia. Este sal, devido à sua baixa toxicidade em níveis moderados e o facto dos iões de cloreto na solução diminuírem a camada de passivação na superfície de ânodos de sacrifício, aumenta a eficiência de remoção dos poluentes no processo de electrocoagulação (A-Mohammed, 2007). Para avaliar o efeito do NaCl na remoção da matéria orgânica e na concentração de ácidos fenólicos variou-se a sua concentração entre 1,5 g/L e 8,0 g/L, que se traduziu num aumento da condutividade inicial do efluente para 3,00 e 12,50 mS/cm, respetivamente. Pela figura 8 a) verificou-se que a introdução de maior quantidade de NaCl se traduziu em piores resultados do que quando se iniciou a experiência com a concentração de 1,5 g/L para o CQO residual, o que não correspondia ao que se observava na figura 7 b) para o TPh residual. Desta forma,

após um estudo mais detalhado sobre a determinação de CQO no *Standard Methods* verificou-se que para valores superiores a 2,0 g/L de cloretos, o método sofria interferência na medição. A reação dos íons cloreto com o dicromato de potássio encontra-se na equação 5 (Greenberg *et al.*, 1985).



Relativamente à concentração de ácidos fenólicos conclui-se que o NaCl praticamente não interfere na sua determinação, uma vez que os resultados obtidos são aproximadamente os mesmos, independentemente da sua concentração. Através da observação da figura 8 a) e b), no ensaio de eletrocoagulação com 1,5 g/L de NaCl consegue-se obter um CQO residual de 60% e um TPh residual de 16% enquanto com a concentração de 8 g/L de NaCl o TPh residual toma o valor de 20%. Assim a concentração de NaCl deve ser mantida no valor mínimo.

Foi realizado um ensaio com outro eletrólito, o Na_2SO_4 para se comparar o seu efeito na eficiência do processo de eletrocoagulação. Nesta experiência a condutividade do efluente foi igual a 2,46 mS/cm, no qual se obteve uma remoção de CQO de apenas 9% enquanto que com o NaCl se consegue uma remoção de 40% (Turro *et al.*, 2011). Analogamente na remoção de TPh os melhores resultados também foram obtidos com o NaCl, com 84% de remoção de ácido fenólicos, enquanto que com o Na_2SO_4 somente se conseguiu cerca de 50%. Tanto na presença de NaCl e Na_2SO_4 há a geração de espécies oxidantes (Cl_2 , HClO , ClO^- e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) suscetíveis de reagirem com os compostos orgânicos durante a eletrólise (Turro *et al.*, 2011). Na figura 8 c), pode-se verificar a evolução do pH no meio, e em relação ao ensaio com o Na_2SO_4 atingiram-se valores superiores ao pH neutro. Segundo o diagrama de *Pourbaix*, nesta gama de pH (meio alcalino) há a formação de uma camada de óxido à superfície do eletrodo de zinco o que evita a dissolução do metal, limitando a formação de coagulantes e reduzindo, deste modo, a eficiência do processo de eletrocoagulação (Bonfatti *et al.*, 2000). Em suma, neste caso o melhor eletrólito para o processo de eletrocoagulação é o NaCl com a concentração de 1,5 g/L.

Analisando os resultados obtidos com o efluente simulado conclui-se que as condições operatórias que conduzem à melhor eficiência de remoção no processo de eletrocoagulação são as seguintes: o pH inicial do efluente igual a 3, uma densidade de corrente de 250 A/m², os eletrodos mantidos entre si a uma distância de 1,0 cm e a adição de NaCl, por forma a que a sua concentração inicial seja de 1,5 g/L.

4.1.5. Estabilidade

No processo de eletrocoagulação, os elétrodos sofrem desgaste ao longo do tempo devido às reações eletroquímicas durante o processo. Para se testar a sua durabilidade foram realizados três reusos mantendo as mesmas condições de operação (pH inicial do efluente igual a 3, densidade da corrente - 250 A/m^2 , distância entre os elétrodos - $1,0 \text{ cm}$ e $1,5 \text{ g/L}$ de NaCl). O primeiro ensaio e cada reuso tiveram a duração de 180 minutos, perfazendo um total de 720 minutos de operação. Na figura 9 a) e b) está a representação dos perfis de CQO e TPh residuais em função do tempo e na figura 10 é observável o desgaste do elétrodo de zinco assim como a respectiva perda de massa entre os reusos.

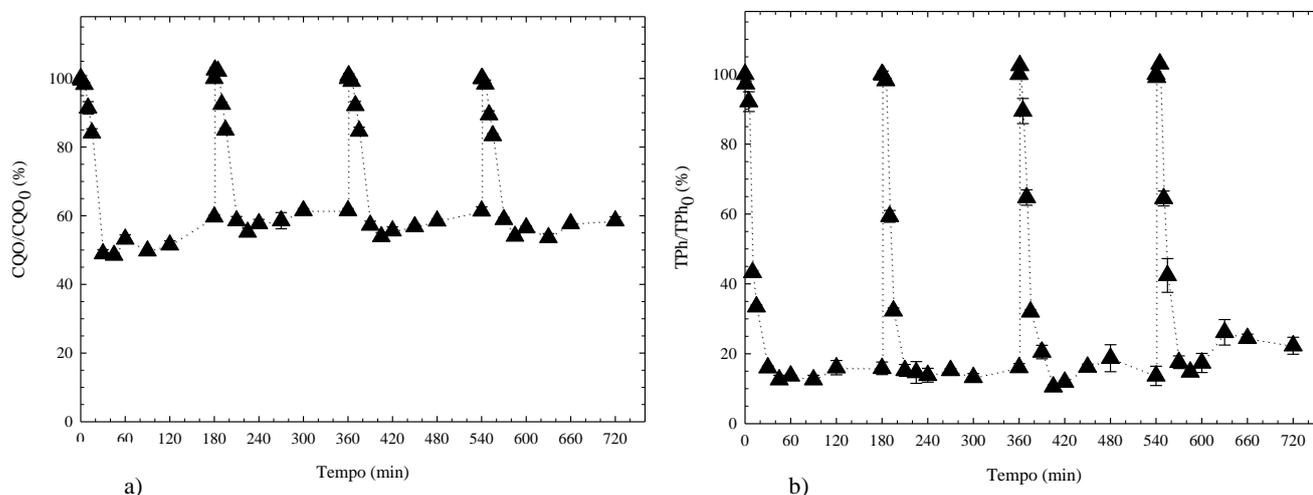


Figura 9: Efeito da reutilização dos elétrodos no CQO residual (a) e no TPh residual (b). (pH 3; 250 A/m^2 ; $1,0 \text{ cm}$ de distância entre os elétrodos; $1,5 \text{ g/L}$ NaCl)).

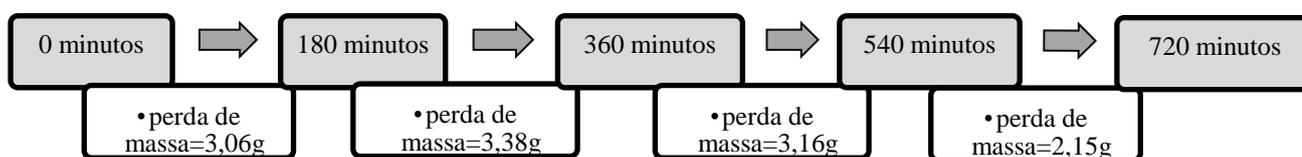


Figura 10: Perda de massa do elétrodo de zinco durante as reações de reutilização.

Ao longo de cada ensaio e reuso foram realizadas as técnicas analíticas para se poder apurar se a eficácia dos elétrodos se mantinha constante. Observando a figura 9 a) e b) os perfis de CQO residual e de TPh residual mantiveram-se semelhantes ao longo do tempo para cada reutilização. Relativamente ao CQO, verificou-se uma variação entre 58% e 61% enquanto que a variação do TPh residual foi de 14% - 22%, verificando-se, deste modo, apenas uma ligeira diminuição na eficiência do processo de eletrocoagulação. Pode-se, assim, concluir que estes elétrodos podem ser reutilizados durante 4 experiências no processo de eletrocoagulação.

Na figura 10 pode observar-se o desgaste que o eléctrodo de zinco sofre e a perda de massa ao longo dos reusos. Nos dois primeiros testes a perda de massa foi idêntica havendo uma pequena redução no último caso; esta diminuição também pode ser observada pela curva do TPh residual, onde se verifica que no último reuso do eléctrodo a remoção dos compostos fenólicos foi inferior à obtida anteriormente.

4.2. Aplicação das condições ótimas ao efluente real

O efluente real proveniente do lagar de azeite tem as características típicas deste tipo de águas residuais, uma elevada carga poluente traduzida no elevado teor orgânico de difícil biodegradabilidade devido à presença de compostos fenólicos, uma elevada toxicidade e acentuada acidez. Na tabela 5 estão representadas as principais características do efluente estudado.

Tabela 5: Caracterização do efluente real.

Parâmetro	Efluente real
pH	4,0 ± 0,4
Condutividade (mS/cm)	5,94 ± 0,03
TPh (mgAG/L)	740 ± 9
CQO (mgO ₂ /L)	22650 ± 1302
EC ₂₀ (%)	---
EC ₅₀ (%)	4 ± 2

Como esperado, este é um efluente bastante ácido e por si só um bom condutor de corrente eléctrica. Comparativamente com os valores do efluente simulado (tabela 4), o efluente real tem uma maior concentração de ácidos fenólicos, 739 mg AG/L e uma carga orgânica muito superior traduzida pelo parâmetro de CQO de 21525 mgO₂/L, valor bastante

afastado do valor limite de descarga no meio ambiente (150 mgO₂/L). Os valores obtidos estão dentro da gama de valores característicos para este tipo de efluente (García-García *et al.*, 2011; Hanafi *et al.*, 2010; Panizza and Cerisola, 2006). As divergências encontradas entre o efluente real e o efluente simulado, devem-se ao facto de a solução-mãe ser composta somente por ácidos fenólicos, enquanto o efluente real tem na sua composição uma variedade de compostos, que neste estudo, são desconhecidos. Além dos fatores supracitados, os baixos valores dos indicadores de eco-toxicidade apontam para a necessidade da aplicação de um processo de tratamento alternativo aos tradicionais. O valor de EC₂₀ não foi possível medir o que leva a concluir que a solução mais diluída tem a capacidade de inibir mais que 20% das bactérias, revelando, portanto, que este efluente de lagar de azeite tem uma toxicidade bastante elevada.

4.2.1. Análise da remoção da carga poluente

Foram realizados vários ensaios com o efluente simulado onde se variaram as diferentes condições de operação com o objetivo de otimizar o processo de eletrocoagulação para este tipo de efluente. De seguida, as condições de operação ótimas relativamente à densidade da corrente e a distância mantida entre os elétrodos, foram aplicadas num ensaio com o efluente real (tabela 6).

Tabela 6: Condições de operação na reação com o efluente real e o efluente simulado.

Parâmetro	Valor
pH (inicial do efluente)	4,0
Densidade da corrente (A/m ²)	250
Distância entre elétrodos (cm)	1,0

Na figura 11 a) e b) está a representação do CQO residual e do TPh residual para o efluente real de lagar de azeite e para o efluente sintético nas condições operatórias consideradas ótimas para a aplicação do tratamento de eletrocoagulação.

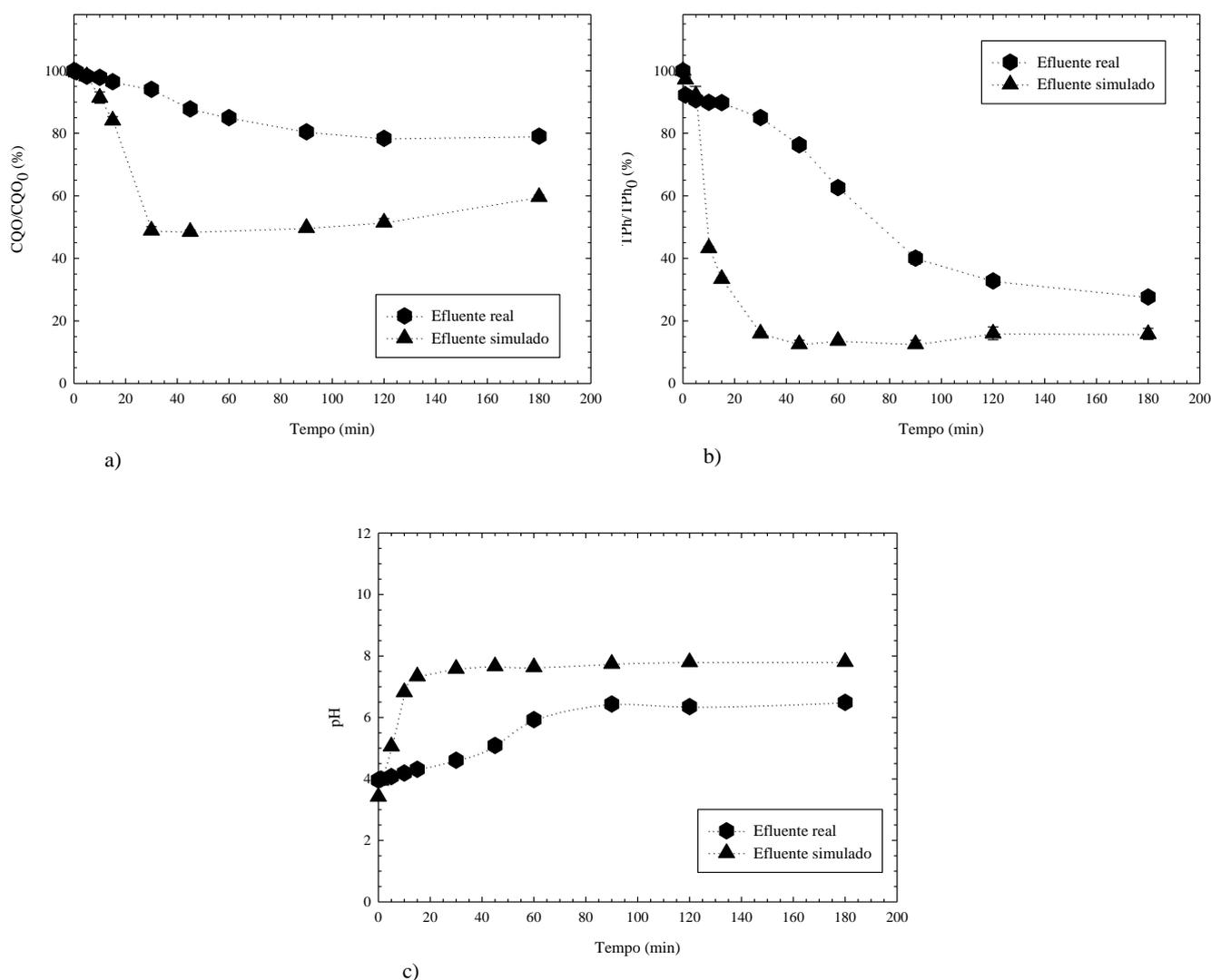


Figura 11: Comparação do CQO residual (a), do TPh residual (b) e da variação do pH (c) na aplicação das condições operatórias ótimas ao efluente real e ao efluente simulado. (250 A/m²; 1,0 cm de distância entre os eletrodos).

O efluente real inicialmente tinha um elevado teor de carga orgânica com CQO igual a 21525 mgO₂/L que após a aplicação do tratamento por eletrocoagulação foi reduzido para 17025 mgO₂/L, o que significa que se conseguiu uma remoção de 21%. Relativamente à concentração de ácidos fenólicos, expresso no valor de TPh, atingiu-se uma remoção de 72%, isto é, antes de se aplicar o processo ao efluente real este tinha o valor de 739 mgAG/L e no final passou para 205 mgAG/L. A aplicação deste tratamento no efluente real teve maior eficiência na remoção da concentração de ácidos fenólicos do que na remoção da quantidade de matéria orgânica presente na amostra, verificando-se que o valor obtido ainda está muito distante do limite de descarga para o meio ambiente que é de 150 mgO₂/L; assim a aplicação deste tratamento ainda não é suficiente para permitir a sua descarga no meio hídrico em conformidade com o DL 236/98 de 1 de Agosto.

A evolução do pH, representada na figura 11 c), sustenta o comportamento do processo como explicado anteriormente.

4.2.2. Análise da perda de massa do eletrodo

Como já foi anteriormente referido, durante o processo de eletrocoagulação os eletrodos são sujeitos a reações eletroquímicas que promovem o seu desgaste, principalmente no eletrodo correspondente ao ânodo onde se verifica uma maior perda de massa para a solução. A dissolução do material do ânodo é baseada na lei de Faraday (equação 6) (Vasudevan *et al.*, 2013),

$$m_{\text{metal}} = \frac{I \cdot t_{\text{EC}} \cdot M}{z \cdot F} \quad (6)$$

I corresponde à intensidade da corrente (A), t_{EC} ao tempo da reação de eletrocoagulação, M à massa molar do metal (g/mol), z aos elétrons de valência do metal e F à constante de Faraday (96485 C/mol). O valor obtido através da equação 6 é um valor teórico e neste estudo a perda de massa foi também determinada pela diferença das massas inicial e final do eletrodo de zinco, ou seja, antes e depois do processo de tratamento, respetivamente. Nos ensaios do efluente real e do efluente simulado, a perda de massa teórica do eletrodo de zinco é de 3,07 g e pelos dados experimentais os resultados foram 3,11 g e 3,06 g, respetivamente.

4.2.3. Dissolução do metal para a solução

Na figura 12 está representada a evolução da concentração de zinco na solução, ao longo do tempo de reação para o ensaio com o efluente real e para o efluente simulado, assim como o valor limite de emissão de zinco nos efluentes de águas residuais para o meio ambiente. Como analisado na seção 4.1.1. a dissolução do eletrodo de zinco deve-se, em grande parte, ao pH a que se encontra a solução, verificando-se uma maior dissolução do zinco quando o pH do efluente é ácido. Quando se passa para um pH neutro ou básico, o zinco dissolvido na forma de Zn^{2+} forma $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (figura 4) e a concentração de zinco na solução irá diminuir, como se pode verificar pela figura 11 c). Em ambos os ensaios, o efluente tratado ainda contém demasiado zinco para poder ser descarregado para o meio hídrico, sendo o seu valor limite de emissão igual a 5 mg/L (Câmara Municipal de Condeixa, 2013). Com esta análise também se pode afirmar que grande parte do zinco resultante da

degradação do eléctrodo é removido no precipitado juntamente com os poluentes e apenas uma porção fica dissolvida no efluente (tabela 7).

Comparando a evolução da concentração de zinco, figura 12, com a figura 11 c) que representa o pH ao longo do processo de tratamento, é observável que no efluente real o pH praticamente não atinge o valor a partir do qual começa a precipitação do $Zn(OH)_2$, de acordo com a figura 4 seria a partir de pH igual a 6. Este facto explica a elevada concentração em solução de zinco e a reduzida remoção da matéria orgânica relativamente a este ensaio.

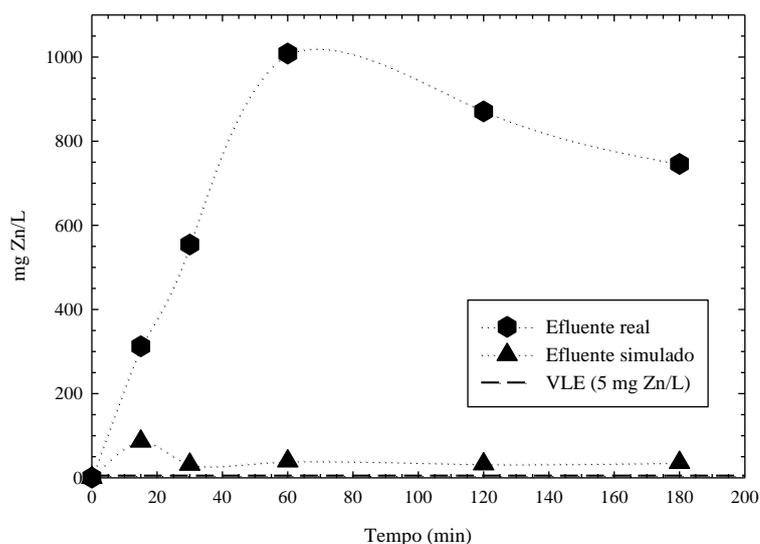


Figura 12: Evolução da concentração de zinco no efluente.

Tabela 7: Massas de zinco.

		Efluente simulado	Efluente real
m_{zinco} (g)	tempo _{reação} = 0 min	14,26	14,24
	tempo _{reação} = 180 min	11,20	11,13
Perda de massa (g)		3,06	3,11
$m_{\text{Zinco}} \text{ solução}$ (g) (tempo _{reação} = 180 min)		0,036	0,75
m_{Zinco} removida por precipitação e/ou flotação (g)		3,02	2,36

4.2.4. Análise da concentração dos diferentes ácidos fenólicos presentes no efluente

A concentração ao longo do tempo de cada composto fenólico presente no efluente simulado inicial foi avaliada através da análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os resultados obtidos estão representados na figura 13, podendo observar-se que a concentração do ácido gálico e do ácido 3,4-dihidroxibenzóico diminuem ao longo do tempo,

como seria de esperar, uma vez que o objetivo da aplicação do processo de eletrocoagulação é a remoção destes compostos. Relativamente aos restantes ácidos, embora durante a primeira hora também diminuam a sua concentração, após esse período ocorre um ligeiro aumento, possivelmente devido ao facto de que esses poluentes poderão estar a voltar para a solução, uma vez que esta se encontra continuamente sob agitação podendo gerar alguma turbulência no meio e levar à quebra da ligação dos flocos responsáveis pela coagulação. Este fenómeno também pode ser observado pela figura 11 a) e b) da evolução do CQO residual e do TPh residual, onde também se observa um ligeiro aumento a partir da primeira hora do processo, relativamente ao efluente simulado. Através da análise dos cromatogramas obtidos para este efluente foi possível observar a formação de compostos intermediários resultantes da conversão dos ácidos fenólicos iniciais.

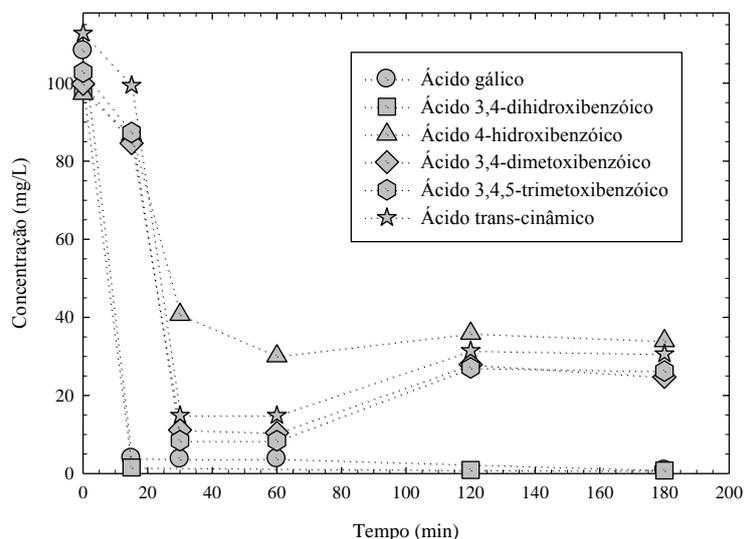


Figura 13: Evolução da concentração dos ácidos fenólicos ao longo do tempo de reação.

O efluente real também foi analisado por HPLC, antes e após o tratamento. A composição inicial deste efluente não é conhecida, como se pode observar pelas figuras 14 e 15, a concentração dos compostos que o constituem vão diminuindo ao longo do tempo. Poderiam ser utilizados diferentes padrões de substâncias, como por exemplo diferentes tipos de ácidos fenólicos, sendo, no entanto, impossível a identificação de todos os compostos susceptíveis de existirem no efluente real, dada a sua enorme complexidade em termos de constituição de espécies químicas. Contudo, estes resultados mostram que ao fim de 15 minutos se observam os picos possíveis de serem obtidos com as condições de operação utilizadas no HPLC. Alguns picos encontram-se bem definidos enquanto outros não, ou seja

nestes últimos há a junção de substâncias, o que dificulta a tarefa de identificar rigorosamente que substâncias estão presente.

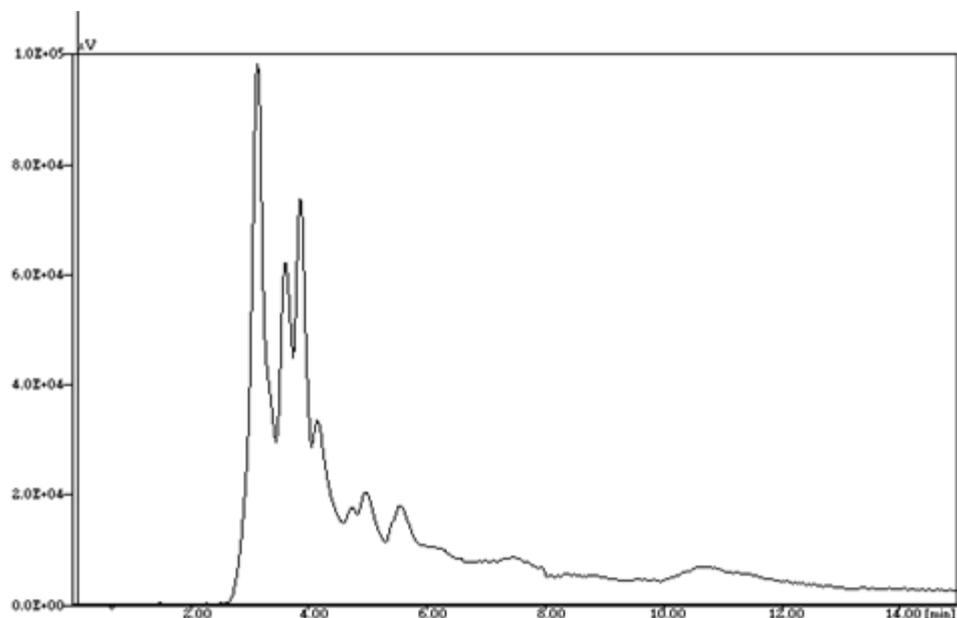


Figura 14: Cromatograma do efluente real antes do processo de eletrocoagulação.

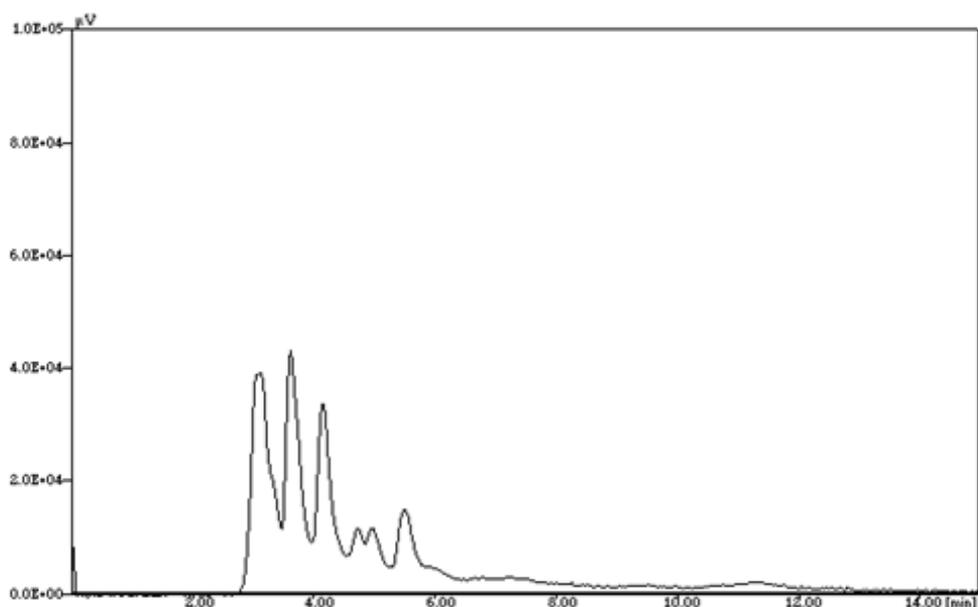


Figura 15: Cromatograma do efluente real depois do processo de eletrocoagulação.

4.2.5. LUMISTox

O teste da eco-toxicidade foi aplicado ao efluente sintético e ao efluente real antes e depois do processo de eletrocoagulação, os resultados obtidos para os indicadores EC_{20} e EC_{50} estão representados na tabela 8. No efluente sintético conseguiu-se diminuir a sua toxicidade,

continuando, contudo este efluente bastante tóxico para as bactérias. Relativamente ao efluente real, o valor de EC_{20} não foi possível medir, porque possivelmente a solução mais diluída tem a capacidade de inibir mais que 20% das bactérias, e o valor do EC_{50} após a aplicação do processo aumentou, concluindo-se, portanto, que este efluente de lagar de azeite tem uma toxicidade bastante elevada. É de salientar a diferença existente nos indicadores de EC nas amostras do efluente simulado antes e depois da adição do NaCl. Como indicado na tabela 4 da caracterização do efluente simulado sem o sal adicionado, os indicadores de ecotoxicidade tomavam os seguintes valores: 10% para o EC_{20} e 36% para o EC_{50} , comparando com os resultados da tabela 8 pode-se afirmar que a adição do NaCl aumentou a toxicidade do efluente.

Tabela 8: Resultados da eco-toxicidade do efluente simulado e do efluente real.

Eletrocoagulação				
Tempo (min)	Efluente simulado		Efluente real	
	EC_{20} (%)	EC_{50} (%)	EC_{20} (%)	EC_{50} (%)
0	9	18	---	4
180	20	38	---	3

4.2.6. Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO_5)

A carência bioquímica de oxigénio (CBO_5) é um parâmetro de análise da qualidade das águas residuais que mede a quantidade de matéria orgânica presente na amostra através da quantidade de oxigénio consumido por ação dos microrganismos. O teste da CBO_5 pode ser considerado como um procedimento de oxidação no qual os organismos vivos oxidam a matéria orgânica a CO_2 e H_2O . Existe uma relação quantitativa entre a quantidade de oxigênio requerida para converter uma quantidade definida de qualquer composto orgânico e com base nessa relação, é possível interpretar os dados da CBO em termos de matéria orgânica, como também pela quantidade de oxigênio usada para a oxidação

No entanto, os resultados obtidos neste estudo não traduzem a definição convencional de CBO_5 , tendo-se determinado valores negativos, que podendo não ter o significado esperado, permitem, contudo, identificar alguns fatores inerentes ao comportamento deste sistema de tratamento. De facto, analisando os resultados obtidos, concluiu-se que está a haver um maior consumo de oxigénio no ensaio do branco do que nas amostras com o efluente, o que conduziu à obtenção de valores negativos para os cálculos realizados através da equação (1) definida para determinar o parâmetro CBO_5 . Ora, como o ensaio em branco

apenas contém bactérias e água de diluição, previa-se um aumento do consumo de oxigénio quando se colocam as bactérias em presença das amostras de efluente, devido à existência de matéria orgânica, tal como aconteceu em todas as situações com que nos temos deparado nos nossos trabalhos de investigação anteriores. Contudo tal não se confirma no presente estudo, onde a medição do oxigénio consumido se revelou ser maior no ensaio em branco do que no teste com efluente, o que indica uma menor atividade dos microrganismos neste último caso. Neste contexto, julgamos que o problema pode dever-se à presença de cloro no efluente, assim como dos metais dissolvidos. De facto, estas duas substâncias têm um efeito tóxico para as bactérias podendo levar à sua inativação ou até à sua morte.

Na figura 16 estão representadas as diferenças entre as quantidades de oxigénio consumido nas amostras com efluente e na amostra em branco ao longo do tempo em dois testes com o efluente sintético em que a fonte de microrganismos foi alterada: num deles utilizaram-se bactérias da terra de jardim e no outro inoculou-se uma lama de um sistema de tratamento de efluentes domésticos. Os resultados obtidos foram distintos, dado que, como as bactérias foram provenientes de sítios diferentes umas podem estar mais adaptadas ao ambiente em que foram colocadas. Na figura 17 utilizaram-se diferentes volumes de amostra de efluente, tendo-se verificado maiores desvios nos resultados que traduzem as médias de duas quantidades diferentes, dado que quando se utiliza mais que um volume está-se a adicionar mais uma medida de incerteza. O ensaio feito com o efluente real, figura 18, conduziu às mesmas conclusões, envolvendo também valores negativos e desvios elevados que se julgam serem primordialmente devido à toxicidade do Zn para os microrganismos, uma vez que não se adicionou NaCl à mistura. Em face desta discussão, podemos concluir que o carácter tóxico das amostras conducentes a estes resultados parece ser sobretudo devido à presença de grandes concentrações do metal.

Segundo os *Standard Methods* quando as amostras contêm compostos de cloro é necessário primeiro retirar o cloro para depois se fazer o teste da carência bioquímica de oxigénio. Por outro lado, é também referido que a presença de metais requer um tratamento especial no âmbito da determinação deste parâmetro. Outro requisito deste método é que se deveria verificar uma diferença de oxigénio consumido tanto nas amostras como no ensaio de branco de pelo menos 2 mgO₂/L e este ponto também nem sempre foi cumprido. Deste modo, estes ensaios mostram que as amostras provenientes diretamente do tratamento do efluente real e do simulado são tóxicas para as bactérias utilizadas nas análises de CBO₅, devido à presença de Cl⁻ e dos metais dissolvidos, pelo que será difícil a determinação deste parâmetro de acordo com os valores esperados (Greenberg *et al.*, 1985). Esta técnica de análise exigirá, por isso, um estudo mais aprofundado em trabalhos futuros.

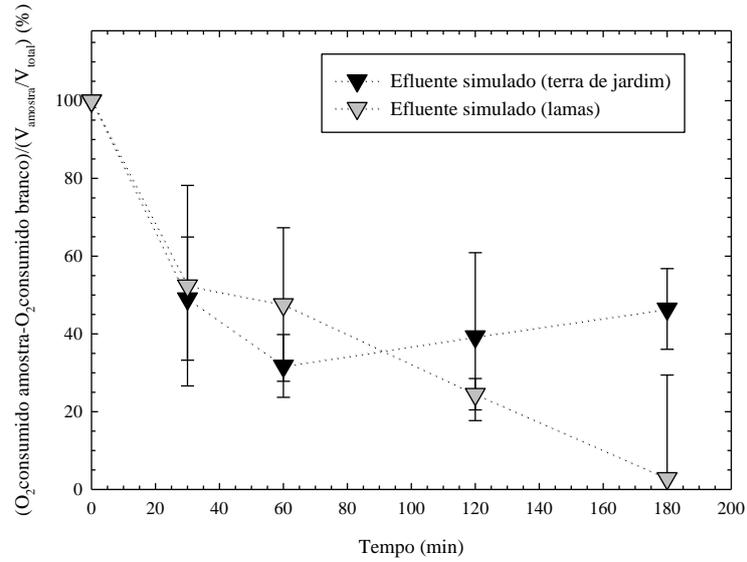


Figura 16: Ensaios com o efluente simulado utilizando como inóculo terra de jardim e lamas.

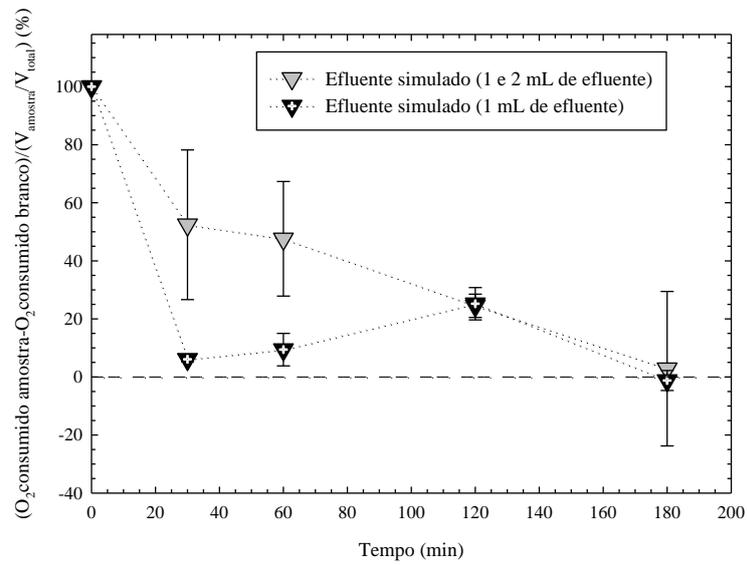


Figura 17: Ensaios com o efluente simulado utilizando diferentes volumes de amostra de efluente.

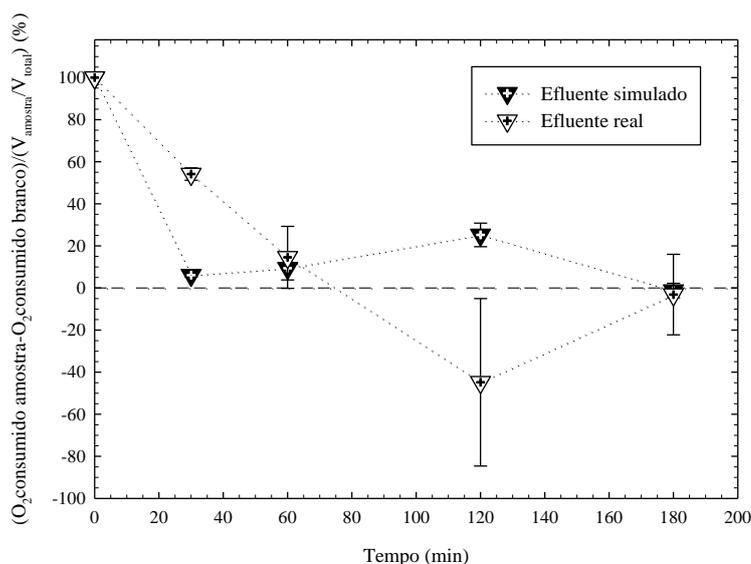


Figura 18: Ensaio com o efluente simulado e o efluente real.

4.2.7. Consumo de energia

O consumo de energia é um factor com elevada importância na análise de um processo. Os processos industriais são responsáveis por uma grande parte do consumo de energia eléctrica, pelo que a sua adequada gestão permite aperfeiçoar a sua utilização com impactos positivos tanto ambientais como económicos. Neste estudo foi determinada, segundo a equação 7, a quantidade de energia eléctrica consumida em kWh/m³ durante o processo de electrocoagulação (Kuokkanen *et al.*, 2013).

$$EEC = \frac{U \cdot I \cdot t}{60 \cdot V} \quad (7)$$

Em que U é a diferença de potencial (V), I é a intensidade da corrente (A) aplicada ao processo, t é o tempo de reacção (min) e V é o volume de efluente tratado (dm³). Os resultados obtidos foram: 40 kWh/m³ para o efluente sintético e 34 kWh/m³ para o efluente real. O facto de o efluente real comparativamente com o efluente simulado, ter uma maior condutividade de corrente eléctrica, resulta numa menor resistência do meio que conduz a um menor consumo de energia eléctrica no processo de electrocoagulação. Estes resultados estão dentro da gama de valores presente na literatura, para o consumo de energia eléctrica nestes processos que se encontram entre 0,002 e 58,0 kWh/m³ (Kuokkanen *et al.*, 2013).

5. Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste capítulo é apresentada uma visão geral dos principais resultados, juntamente com as conclusões mais relevantes. São também sugeridos alguns trabalhos a realizar no futuro de forma a complementar o estudo que foi desenvolvido.

5.1. Conclusões

Este trabalho tinha como objetivo desenvolver e otimizar o processo de eletrocoagulação para o tratamento de efluentes de lagares de azeite com o ânodo de zinco.

Primeiramente a otimização do processo de eletrocoagulação foi feita a partir de um efluente simulado composto por seis ácidos fenólicos. O volume de efluente a tratar foi de 1000 mL num reator com uma par de elétrodos, envolvendo um ânodo de zinco e um cátodo de aço inoxidável ligados a uma fonte de alimentação de modo a fornecer energia ao sistema. Com estes ensaios conclui-se que as condições operatórias ótimas para o processo de eletrocoagulação são: o pH inicial do efluente igual a 3, uma densidade de corrente de 250 A/m², o espaçamento entre os elétrodos igual a 1,0 cm e a adição de 1,5 g/L de NaCl ao efluente. Com estes parâmetros conseguiu-se uma remoção da concentração de ácidos fenólicos expressa no valor de TPh de 84% e uma remoção da quantidade da matéria orgânica traduzida no valor de CQO de 40%. Foi possível estudar também a durabilidade dos elétrodos utilizados e verificou-se que os mesmos podem ser reutilizados durante 4 ensaios mantendo a sua eficiência de remoção no processo de eletrocoagulação.

Aplicando os parâmetros otimizados anteriormente (densidade de corrente e distância mantida entre os elétrodos), realizou-se um ensaio com o efluente real de lagar de azeite, sem a necessidade de adição do NaCl uma vez que este por si só já é considerado uma solução condutora de corrente elétrica. Neste ensaio foi atingida uma remoção de TPh e de CQO de 72% e 21%, respetivamente.

Pela lei de Faraday foi possível determinar a perda de massa do eléctrodo de zinco, sendo teoricamente este valor de 3,07 g e pelos dados experimentais os resultados obtidos para o ensaio com o efluente simulado foi de 3,06 g e para o efluente real de 3,11 g.

Os perfis da evolução da concentração dos compostos presentes tanto para o efluente simulado como para o efluente real, obtidos pela análise da cromatografia líquida de alta

eficiência (HPLC), permitiram comprovar a eficácia da aplicação do processo de tratamento, uma vez que é possível observar uma diminuição da concentração dos poluentes iniciais.

Conclui-se também que tanto o efluente sintético como o real são soluções com elevada toxicidade, através da análise de *LUMISTox* que levou a baixos valores dos indicadores de EC₂₀ e EC₅₀.

O consumo energético obtido ao longo do processo de eletrocoagulação durante o tratamento do efluente simulado foi de 40 kWh/m³ e de 34 kWh/m³ para o efluente de lagar de azeite.

Em suma, o processo de eletrocoagulação foi otimizado; contudo o objetivo de obter um efluente de acordo com os limites legais estabelecidos não foi alcançado, uma vez que, tanto o efluente simulado como o efluente de lagar de azeite ainda tinham valores de CQO e TPh superiores aos permitidos. Com a realização deste estudo, pode-se afirmar que o processo de eletrocoagulação nestas condições pode ser utilizado como um pré-tratamento de um outro processo que permita reduzir os valores dos parâmetros no âmbito da legislação ambiental.

5.2. Trabalhos Futuros

Ao longo deste trabalho foram aplicadas diferentes técnicas analíticas de forma a caracterizar o efluente inicial, as amostras colhidas ao longo do tempo e o efluente tratado no final do processo de eletrocoagulação. Os métodos utilizados são influenciados por diversos fatores: por exemplo, na mediação da carência química de oxigênio, a quantidade de cloro presente no efluente constitui uma interferência do método. Relativamente à medição da carência bioquímica de oxigênio também se encontraram algumas limitações na determinação analítica. Por forma a explorar estas limitações sugere-se a realização de um estudo sobre a influência do cloro e metais nas técnicas de medição de CQO e do CBO₅.

Na otimização das condições operatórias do processo, outros parâmetros podem vir a ser estudados, como a área efetiva dos elétrodos que pode ser aumentada ou diminuída e assim verificar o efeito desta variação na eficiência de remoção de CQO e TPh. Relativamente aos elétrodos, poder-se-á também testar a utilização do mesmo material como ânodo e cátodo, os dois de zinco, o que poderá conduzir a uma melhoria no processo.

Um próximo trabalho a desenvolver poderá ser a realização de estudos em que o tratamento eletroquímico funcione como um pré tratamento de outro processo, como o biológico ou outro processo avançado de oxidação, por forma a permitir a descarga de efluentes no meio hídrico.

6. Bibliografia

- Adhoum, N., Monser, L., 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 43, 1281–1287.
- Amjad, Z., 2010. *The science and technology of industrial wastewater.* CRC Press.
- A-Mohammed, A., 2007. Electrocoagulation of phenol for wastewater treatment. *Iraqi J. Chem. Pet. Eng.* 9, 37–41.
- Anglada, Á., Urriaga, A., Ortiz, I., 2009. Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 1747–1755.
- Avsar, Y., Kurt, U., Gonullu, T., 2007. Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. *J. Hazard. Mater.* 148, 340–345.
- Ayoub, K., Hullebusch, E.D. van, Cassir, M., Bermond, A., 2010. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review. *J. Hazard. Mater.* 178, 10–28.
- Balice, V., Cera, O., 1984. Acid phenolic fraction of the olive vegetation water determined by a gas chromatographic method. *Grasas Aceites* 35, 178–180.
- Bonfatti, F., De Battisti, A., Ferro, S., Lodi, G., Osti, S., 2000. Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media. *Electrochim. Acta* 46, 305–314.
- Câmara Municipal de Condeixa, 2013. . Regulam. Munic. Descargas Águas Residuais na Rede Colect. da ZIL.
- Cañizares, P., Martínez, L., Paz, R., Sáez, C., Lobato, J., Rodrigo, M. a, 2006. Treatment of Fenton-refractory olive oil mill wastes by electrochemical oxidation with boron-doped diamond anodes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 1331–1337.
- Chopra, A.K., Sharma, A.K., Kumar, V., 2011. Overview of Electrolytic treatment : An alternative technology for purification of wastewater. *Sch. Res. Libr.* 3, 191–206.
- Coskun, T., İlhan, F., Demir, N.M., Debik, E., Kurt, U., 2012. Optimization of energy costs in the pretreatment of olive mill wastewaters by electrocoagulation. *Environ. Technol.* 33, 801–807.
- Curinha, J., 2008. Adição de produtos químicos e ensaios de electro-coagulação e electro-oxidação para o (pré) tratamento das águas residuais provenientes dos lagares de produção de azeite.
- Demirel, B., Yenigun, O., Onay, T.T., 2005. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochem.* 40, 2583–2595.

- Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M., 2009. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *J. Environ. Manage.* 90, 1663–79.
- Esplugas, S., Contreras, S., Ollis, D., 2004. Engineering aspects of the integration of chemical and biological oxidation: Simple mechanistic models for the oxidation treatment. *J. Environ. Eng.* 130, 967.
- Ferraz, M.M.P. de F., 2012. Contribuição para o estudo do tratamento de efluentes de lagares de azeite.
- Fiestas, J.A., Borja, R., 1992. Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain. *Grasas Aceites* 43.
- García-García, P., López-López, A., Moreno-Baquero, J.M., Garrido-Fernández, A., 2011. Treatment of wastewaters from the green table olive packaging industry using electrocoagulation. *Chem. Eng. J.* 170, 59–66.
- Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P., Mantzavinos, D., 2005. Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Res.* 39, 4177–4187.
- Greenberg, A., Clesceri, L., Eaton, A., 1985. Standard Methods for the examination of water and wastewater. Am. Public Heal. Assoc. Washingt. DC.
- Hanafi, F., Assobhei, O., Mountadar, M., 2010. Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 174, 807–12.
- 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. *J. Hazard. Mater.* 190, 94–99.
- Harif, T., Khai, M., Adin, A., 2012. Electrocoagulation versus chemical coagulation: Coagulation / flocculation mechanisms and resulting floc characteristics. *Water Res.* 46, 3177–3188.
- Holt, P.K., Barton, G.W., Mitchell, C.A., 2005. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere* 59, 355–367.
- Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M., Mitchell, C.A., 2002. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation 211, 233–248.
- Inan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H., Karpuzcu, M., 2004. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Sep. Purif. Technol.* 36, 23–31.
- Khoufi, S., Feki, F., Sayadi, S., 2007. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *J. Hazard. Mater.* 142, 58–67.
- Kuokkanen, V., Kuokkanen, T., Rämö, J., Lassi, U., 2013. Recent Applications of Electrocoagulation in Treatment of Water and Wastewater—A Review. *Green Sustain. Chem.* 03, 89–121.

- Linares-Hernández, I., Barrera-Díaz, C., Bilyeu, B., Juárez-garcíarojas, P., Campos-medina, E., 2010. A combined electrocoagulation – electrooxidation treatment for industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.* 175, 688–694.
- Mahesh, S., Prasad, B., Mall, I.D., Mishra, I.M., 2006. Electrochemical Degradation of Pulp and Paper Mill Wastewater . Part 1 . COD and Color Removal 45, 2830–2839.
- Martinez-Garcia, G., Johnson, A.C., Bachmann, R.T., Williams, C.J., Burgoyne, A., Edyvean, R.G., 2007. Two-stage biological treatment of olive mill wastewater with whey as co-substrate. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 59, 273–282.
- Martínez-Huitle, C. a, Ferro, S., 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35, 1324–1340.
- Martins, R.C., Leal, H.C., Quinta-Ferreira, R., 2008. Single and catalytic ozonation for phenolic wastewaters remediation, in: *Current Themes in Engineering Technology*. Am. Inst. Phys. New York.
- Mert, B., Yonar, T., Kiliç, M., Kestioglu, K., 2010. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *J. Hazard Mater* 174, 122.
- Metcalf, Eddy, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse.*, in: McGraw-Hill.
- 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. *J. Hazard. Mater.* 114, 199–210.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., 2001. Electrocoagulation (EC) — science and applications. *J. Hazard. Mater.* 84, 29–41.
- Ochando-Pulido, J.M., Rodriguez-Vives, S., Hodaifa, G., Martinez-Ferez, A., 2012. Impacts of operating conditions on reverse osmosis performance of pretreated olive mill wastewater. *SciVerse Sci.* 46, 4621–4632.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2006. Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water Res.* 40, 1179–84.
- Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 1475.
- Pinto, L., n.d. *Voz da Terra.* 2013 5–18.
- Pourbaix, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutios, in: *National Association of Corrosion Engineers.* pp. 21–603.
- Sampaio, M.A., Gonçalves, M.R., Marques, I.P., 2011. Anaerobic digestion challenge of raw olive mill wastewater. *Bioresour. Technol.* 102, 10810–10818.
- Tezcan Ün, Ü., Uğur, S., Kopalal, A.S., Bakır Öğütveren, Ü., 2006. Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Sep. Purif. Technol.* 52, 136–141.

- Turro, E., Giannis, A., Cossu, R., Gidarakos, E., Mantzavinos, D., Katsaounis, A., 2011. Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes. *J. Hazard. Mater.* 190, 460–465.
- Valente, G. de F.S., Mendonça, R.C.S., Marques, J.A., Felix, P.L.B., 2013. Aplicação eletrodos de zinco para tratamento de efluente de indústria de laticínios por eletrocoagulação 25–28.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., Sozhan, G., 2011. Studies on the Al–Zn–In-alloy as anode material for the removal of chromium from drinking water in electrocoagulation process. *Desalination* 275, 260–268.
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., Sozhan, G., 2013. Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode. *Desalination* 310, 122–129.
- Yahiaoui, O., Lounici, H., Abdi, N., Drouiche, N., Ghaffour, N., Paus, A., Mameri, N., 2011. Treatment of olive mill wastewater by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactor processes. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 50, 37–41.
- Imagem de Capa retirada de: <http://bibliotecadeinvestigaciones.wordpress.com/ecologia/el-agua-y-la-huella-hidrica/> (28 de Março de 2014)