



Universidade da Beira Interior

Ciências

Oxidação eletroquímica de ácido húmico

João Pedro Rodrigues Coelho

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Industrial
(2º Ciclo de estudos)

Orientadora: Doutora Annabel Dias Barrocas Fernandes

Co-Orientadora: Prof. Doutora Ana Maria Carreira Lopes

Covilhã, Junho de 2015

Agradecimentos

Queria agradecer à Universidade da Beira Interior e ao Departamento de Química pelas condições necessárias para a realização deste trabalho.

À minha orientadora e amiga, Doutora Annabel Fernandes, por todo o conhecimento partilhado, não só ao longo da realização deste trabalho, mas ao longo destes últimos anos, pela sua disponibilidade, apoio e amizade.

À minha co-orientadora, Prof.^a Doutora Ana Carreira Lopes por todo o conhecimento e apoio transmitido ao longo do ano.

A todos os meus parceiros de laboratório de Eletroquímica Ambiental por toda a ajuda, apoio e amizade.

Aos meus amigos e colegas de curso, que sempre estiveram presentes para me apoiar.

Por fim, à minha família e em especial aos meus pais e à minha irmã, por terem sempre acreditado em mim, e me terem guiado e acompanhado neste percurso.

A todos os que acreditavam e ainda acreditam, muito obrigado.

Resumo

Nos dias de hoje, os aterros são a maneira mais comum e económica para o armazenamento dos resíduos sólidos. Estes resíduos estão sujeitos à ação da água que, por percolação, leva a formação de lixiviados, que são efluentes de extrema complexidade química e biológica. Estes lixiviados trazem um risco sério à Natureza e à saúde pública se não forem tratados. Em Portugal, o processo mais comum para o seu tratamento é o biológico, tratamento que se torna insuficiente contra muitos tipos de poluente. Os métodos eletroquímicos surgem como uma alternativa eficaz para o tratamento de efluentes complexos, tendo sido bastante estudados ao longo dos últimos anos, e daí o tema deste trabalho.

O trabalho desenvolvido teve como objetivo o estudo da influência do tipo de carbono, orgânico ou inorgânico, e também dos iões cloreto na oxidação eletroquímica de amostras sintéticas contendo compostos recalcitrantes, usando dois materiais de elétrodo diferentes, diamante dopado com boro (BDD) e óxido de chumbo (Ti/Pt/PbO₂). Uma vez que amostras de lixiviados de aterros sanitários tem na sua composição muitas substâncias húmicas, neste trabalho usaram-se amostras sintéticas preparadas tendo por base o ácido húmico, cuja concentração se manteve constante em todas as amostras simuladas. Com o intuito de se estudar a influência do carbono, orgânico ou inorgânico, adicionou-se glucose ou carbonato, respetivamente, mantendo-se sempre a concentração de carbono total constante. Como para as amostras sintéticas preparadas com glucose a condutividade não era suficiente para aplicar a densidade de corrente pretendida, adicionou-se um eletrólito, Na₂SO₄, em diferentes concentrações, no sentido de se verificar a influência da condutividade da solução no processo de degradação eletroquímica. Para se estudar a influência do ião cloreto, adicionou-se KCl. Todos os ensaios decorreram sob as mesmas condições de duração do ensaio, de agitação e de volume de amostra, e todos foram monitorizados de hora a hora, durante oito horas, fazendo-se posteriormente análises aos diferentes parâmetros escolhidos para monitorizar os ensaios.

Verificou-se que os valores de condutividade estudados não influenciavam significativamente os resultados e, em relação ao estudo do carbono, verificou-se que a amostra com carbono inorgânico, no geral, conduz a remoções de carga orgânica menores. Em relação aos cloretos, a amostra com glucose não apresenta vantagens nas remoções pela adição de cloretos. Contudo, para a amostra com carbonato, verifica-se um incremento na remoção da carga orgânica com a adição de cloretos. No geral, o elétrodo de BDD conduz a remoções de carga orgânica superiores aos obtidos com o elétrodo de Ti/Pt/PbO₂.

Palavras-chave

Lixiviados de aterros sanitários, ácido húmico, oxidação eletroquímica, BDD, Ti/Pt/PbO₂

Abstract

Nowadays, landfilling is the most common and economic way for the disposal of solid wastes. The leachates, formed by the percolation of rainwater, are chemically and biologically complex effluents. These leachates, if not treated, bring a serious hazard to nature and public health. In Portugal, biological treatments are the most common processes to treat leachates, but they are very inefficient against many kind of pollutants. Electrochemical methods appear as an efficient alternative to treat these complex effluents, and they have been subject of study in the past years.

The aim of this work was to study the influence of carbon type, organic or inorganic, and also the influence of chloride ions in electrochemical oxidation of synthetic samples with recalcitrant compounds, using two different types of electrode material, boron doped diamond (BDD) and lead oxide (Ti/Pt/PbO₂). Since sanitary landfill leachates are rich in humic substances, the synthetic samples used in this work were prepared with humic acid, being its concentration kept constant throughout the work. To study the influence of carbon type, organic or inorganic, it was added glucose or carbonate, respectively, in a way that the initial total carbon concentration was constant. Since for synthetic samples prepared with glucose the conductivity wasn't enough to apply the required current density, an electrolyte was added, Na₂SO₄, in different concentrations, in order to study the influence of conductivity in the electrochemical degradation process. To study the influence of chloride ion it was added KCl to the samples. All the assays were performed under the same conditions: duration, stirring, sample volume, and all were monitored hourly, during eight hours, for the parameters established to follow the assays.

The conductivity of the samples did not present a significant influence in the degradation process. Regarding the carbon type, it was observed that the samples with carbonate led, in general, to low organic load removals. For the chloride ion study, samples with glucose did not benefit with the addition of chloride. On the other hand, for the samples with carbonate, an increment in the organic load removal was observed by adding chloride. Overall, BDD electrode presented higher organic load removals than those obtained with Ti/Pt/PbO₂ electrode.

Keywords

Sanitary landfill leachates, humic acid, electrochemical oxidation, BDD, Ti/Pt/PbO₂

Índice

Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Acrónimos	x
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 - Enquadramento do trabalho	1
1.2 - Objetivo / Estratégia	4
1.3 - Estrutura da dissertação	5
Capítulo 2 - Fundamentos e revisão bibliográfica	6
2.1 - Oxidação eletroquímica	6
2.2 - Tratamento eletroquímico de lixiviados de aterros sanitários	9
Capítulo 3 - Materiais e métodos	12
3.1 - Composição e caracterização das amostras sintéticas	12
3.2 - Ensaio eletroquímicos	13
3.3 - Métodos analíticos	14
3.3.1 - Carência química de oxigénio	14
3.3.2 - Carbono total, orgânico e inorgânico	16
3.3.3 - Cromatografia iónica	17
3.3.4 - pH e condutividade	17
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	18
4.1 - Estudo da influência da condutividade	18
4.2 - Estudo da influência do tipo de carbono	23
4.3 - Estudo da influência do ião cloreto	28
Capítulo 5 - Conclusões	36
Bibliografia	38

Lista de Figuras

- Figura 1 Descrição esquemática e imagens da célula eletroquímica utilizada.
- Figura 2 Variação (a) e remoção (b) da CQO ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (4 mS/cm) e B (30 mS/cm), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 3 Variação (a) e remoção (b) do carbono total ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (4 mS/cm) e B (30 mS/cm), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 4 Variação (a) e remoção (b) do carbono orgânico ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (4 mS/cm) e B (30 mS/cm), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 5 Variação (a) e formação (b) do carbono inorgânico ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (4 mS/cm) e B (30 mS/cm), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 6 Variação do pH ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (4 mS/cm) e B (30 mS/cm), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 7 Variação (a) e remoção (b) da CQO ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose) e C (AH + Carbonato), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 8 Variação (a) e remoção (b) do carbono total ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação electroquímica das amostras A (AH + Glucose) e C (AH + Carbonato), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 9 Variação (a) e remoção (b) do carbono orgânico ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose) e C (AH + Carbonato), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 10 Variação (a) e formação (b) do carbono inorgânico ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose) e C (AH + Carbonato), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 11 Variação do pH ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose) e C (AH + Carbonato), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 12 Variação (a) e (b) e remoção (c) e (d) da CQO ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose), C (AH + Carbonato), D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 13 Variação (a) e (b) e remoção (c) e (d) do carbono total ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose), C

(AH + Carbonato), D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizado com os elétrodos de BDD e de PbO₂.

- Figura 14 Variação (a) e (b) e remoção (c) e (d) do carbono orgânico ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose), C (AH + Carbonato), D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizado com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 15 Variação (a) e (b) e formação (c) e (d) do carbono inorgânico ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose), C (AH + Carbonato), D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizado com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 16 Variação (a) e (b) e remoção (c) e (d) do íon cloreto ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizado com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Figura 17 Variação do íon clorato ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizado com os elétrodos de BDD (a) e de PbO₂ (b).
- Figura 18 Variação do pH ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação electroquímica das amostras A (AH + Glucose), C (AH + Carbonato), D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizado com os elétrodos de BDD (a) e de PbO₂ (b).

Lista de Tabelas

- Tabela 1 Características do lixiviado de acordo com a idade do aterro.
- Tabela 2 Composição e caracterização das amostras sintéticas estudadas.
- Tabela 3 Reagentes usados na determinação da CQO
- Tabela 4 Quadro síntese dos resultados obtidos nos ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (4 mS/cm) e B (30 mS/cm), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Tabela 5 Quadro síntese dos resultados obtidos nos ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose) e C (AH + Carbonato), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.
- Tabela 6 Quadro síntese dos resultados obtidos nos ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose), C (AH + Carbonato), D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizado com os elétrodos de BDD e de PbO₂.

Lista de Acrónimos

AH - Ácido húmico

BDD - Diamante dopado com boro

CI - Carbono inorgânico

CO - Carbono orgânico

CT - Carbono total

CBO - Carência bioquímica de oxigênio

CQO - Carência química de oxigênio

HPLC - High-performance liquid chromatography

SFA - Sulfato ferroso amoniacal

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo apresenta o enquadramento do trabalho, e as motivações que levaram ao seu desenvolvimento. É ainda descrito o objetivo do trabalho e a estratégia seguida para atingir esse objetivo. No final deste capítulo, é apresentada uma descrição do conteúdo desta dissertação.

1.1 - Enquadramento do trabalho

O aumento da população, a industrialização e as mudanças nos padrões de consumo conduziram a um aumento na produção de resíduos sólidos, quer de origem municipal, quer industrial. Comumente, estes resíduos são depositados em aterro, uma vez que é um procedimento relativamente simples e económico. Contudo, como resultado da percolação das águas pluviais através dos resíduos, é gerado um efluente de composição complexa e características recalcitrantes, denominado lixiviado (Foo e Hameed, 2009; Renou et al., 2008; Zainol et al., 2012).

Os lixiviados são essencialmente soluções orgânicas e de compostos minerais que se formam quando a água se infiltra nos resíduos depositados em aterros, extraindo uma série de contaminantes, orgânicos e inorgânicos, que podem interatuar química e bioquimicamente entre si, levando à formação de produtos desconhecidos (Foo e Hameed, 2009; Zhou et al., 2015). Podem conter elevadas quantidades de matéria orgânica, muitas vezes substâncias que não são biodegradáveis, e também poluentes orgânicos refratários, sendo os constituintes do tipo húmico um grupo importante, assim como o azoto amoniacal, metais pesados, compostos orgânicos clorados e sais inorgânicos, entre outros (Renou et al., 2008; Zainol et al., 2012).

A composição de um lixiviado é influenciada por diversos fatores, entre os quais (Bhalla et al., 2013; Koc-Jurczyk e Jurczyk, 2011; Renou et al., 2008; Zainol et al., 2012):

- O meio ambiente onde é inserido o aterro (temperatura, precipitação, solo, humidade, tamanho, condições hidrogeológicas do local), assim como as medidas de engenharia adotadas para tornar o local mais apropriado (revestimentos à prova de água, etc);
- A variação das estações do ano (níveis de precipitação, temperatura, humidade, degelo de neve);
- A composição do lixo e grau de compactação (padrão de vida da população em volta, conteúdo em água, estrutura do aterro);

— A idade do aterro.

De acordo com a sua idade, um aterro pode ser classificado como novo (menos de 5 anos), intermédio (entre 5 a 10 anos) ou velho (mais de 10 anos) (Foo e Hameed, 2009). De acordo com Foo e Hameed (2009), à medida que o aterro envelhece, as características do lixiviado, traduzidas por parâmetros como a carência bioquímica de oxigénio (CBO), a carência química de oxigénio (CQO), o azoto amoniacal, o pH, os compostos orgânicos, os metais pesados, a biodegradabilidade, entre outros, vão-se alterando consideravelmente.

Na Tabela 1, é apresentada uma compilação das principais características do lixiviado de acordo com a idade do aterro. Um lixiviado proveniente de um aterro novo, normalmente possui um pH ácido (5-6,5) e muita matéria orgânica biodegradável, o que conduz a valores de CBO₅ e de CQO elevados, assim como de azoto amoniacal. Apresenta também muitos ácidos orgânicos solúveis, como os ácidos gordos voláteis, aminoácidos e outros compostos de baixo peso molecular, e compostos voláteis como H₂ e CO₂ (Bhalla et al. 2013; Foo e Hameed, 2009; Renou et al., 2008; Zainol et al., 2012).

Tabela 1 - Características do lixiviado de acordo com a idade do aterro.

Idade do aterro	Novo <5 Anos			Intermédio 5-10 Anos			Velho >10 Anos		
pH	6,5	<6,5	7,3	6,5 - 7,5	6,5 - 7,5	7,9	>7,5	>7,5	8,57
CQO / mg L ⁻¹	>10000	>10000	24400	4000- 10000	4000- 10000	5350	<4000	<4000	1409
CBO ₅ / mg L ⁻¹	10000- 20000	-	10800	-	-	1050	50-100	-	62
Azoto amoniacal / mg L ⁻¹	-	<400	1682	-	-	940	-	>400	1522
Metais Pesados	Baixo - Médio	Baixo - Médio	-	Baixo	Baixo	-	Baixo	Baixo	-
Compostos orgânicos	80% Ácidos gordos voláteis	80% Ácidos gordos voláteis	-	5 a 30% Ácidos gordos voláteis + ácidos húmicos e fúlvicos	5 a 30% Ácidos gordos voláteis + ácidos húmicos e fúlvicos	-	Ácidos húmicos e fúlvicos	Ácidos húmicos e fúlvicos	-
Biodegrada- bilidade	Elevada	Elevada	-	Média	Média	-	Baixa	Baixa	-
Referências	Bhalla et al. 2013	Foo e Hameed 2009	Im et al. 2001	Bhalla et al. 2013	Foo e Hameed 2009	Tatsi et al. 2003	Bhalla et al. 2013	Foo e Hameed 2009	Cho et al. 2002

À medida que o aterro envelhece as características do lixiviado vão-se alterando. O pH aumenta, apresentando valores superiores a 7,5, a fração orgânica é constituída essencialmente por compostos refratários, como substâncias húmicas e fúlvicas, e as

concentrações de azoto amoniacal são elevadas. Geralmente, os valores da CBO e CQO diminuem, assim como os de alguns metais pesados (à exceção do chumbo que forma complexos muito estáveis com os ácidos húmicos). Verifica-se também uma grande diminuição da concentração de ácidos gordos voláteis, devido à sua conversão em CH₄ e CO₂ (Bhalla et al. 2013; Foo e Hameed, 2009; Renou et al., 2008; Zainol et al., 2012).

Para além dos compostos já referidos, encontram-se identificados na literatura (Eggen et al., 2010; Koc-Jurczyk e Jurczyk, 2011; Oman e Junestedt, 2008) centenas de outros compostos presentes em lixiviados, desde compostos aromáticos e fenóis, a sais inorgânicos e metais-pesados.

Devido à sua composição complexa, recalcitrante e variada, os lixiviados representam uma fonte significativa de poluição, apresentando um efeito prejudicial para as diversas formas de vida aquáticas e equilíbrios ecológicos. Um tratamento inadequado dos lixiviados pode conduzir à contaminação dos recursos hídricos e dos solos e, conseqüentemente, induzir danos na população que consome a água contaminada (Eggen et al., 2010; Foo e Hameed, 2009; Oman e Junestedt, 2008).

Os processos de tratamento convencionais, como os biológicos, têm sido aplicados com sucesso no tratamento de lixiviados de aterros jovens. Contudo, têm-se mostrado pouco eficazes no tratamento de lixiviados estabilizados, provenientes de aterros de idade intermédia ou velhos (Zainol et al., 2012).

A dificuldade em tratar este tipo de efluente, devido às suas características e ao fato de possuírem compostos muito difíceis de degradar, levou à procura e desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento, entre as quais se encontra a oxidação eletroquímica. A oxidação eletroquímica tem mostrado elevada eficiência na eliminação de poluentes persistentes e vários estudos têm descrito a sua aplicação no tratamento de efluentes complexos, como os lixiviados (Anglada et al., 2009; Chen, 2004; Deng e Englehardt, 2006; Kjeldsen et al., 2002; Martinez-Huitle e Brillas, 2009).

Uma vez que a maior dificuldade no tratamento de efluentes complexos, como os lixiviados, está associada à presença de poluentes orgânicos persistentes, recentemente tem sido estudada a oxidação de efluentes sintéticos com substâncias de características recalcitrantes, como o ácido húmico, com o objetivo de compreender a influência das condições experimentais na eficiência de remoção da matéria orgânica (Cabeza et al., 2007; Chiang et al., 1995; Cossu et al., 1998; Moraes e Bertazzoli, 2005; Zhang et al., 2011).

1.2 - Objetivo / Estratégia

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do tipo de carbono, orgânico ou inorgânico, e dos íons cloreto no processo de oxidação de amostras sintéticas, contendo ácido húmico, para dois materiais de ânodo distintos.

A fim de atingir o objetivo proposto, vários conjuntos de ensaios laboratoriais foram realizados, utilizando dois materiais de ânodo distintos, o diamante dopado com boro (BDD) e o Ti/Pt/PbO₂, e amostras sintéticas de diferentes composições.

A escolha dos materiais de ânodo foi feita com base nos resultados descritos na literatura, que apontam o BDD como o material que conduz a melhores resultados, quer a nível de remoção de compostos poluentes, quer a nível de tempo de vida útil. Contudo, apesar das propriedades excepcionais de elétrodos de BDD e dos bons resultados obtidos com este material, a sua utilização em grande escala é muito dispendiosa. Assim, foi escolhido um segundo material de ânodo, Ti/Pt/PbO₂, doravante designado por apenas PbO₂, menos dispendioso que o BDD, que foi preparado e utilizado com sucesso, pelo grupo de investigação onde o presente trabalho foi realizado, na degradação eletroquímica de vários compostos farmacêuticos, lixiviados e amostras sintéticas contendo ácido húmico.

Sendo as substâncias húmicas um dos principais problemas no tratamento de lixiviados, as amostras sintéticas estudadas foram preparadas tendo por base o ácido húmico, tendo sido utilizada a mesma concentração deste composto em todas as amostras sintéticas preparadas.

Com o objetivo de estudar a influência do tipo de carbono, orgânico e inorgânico, foi adicionada glucose (carbono orgânico) ou carbonato (carbono inorgânico), à solução de ácido húmico. A concentração de carbono total (CT) foi mantida constante em todas as amostras sintéticas preparadas.

Nas amostras sintéticas preparadas com glucose, a condutividade da solução resultante não era suficiente para a aplicação da densidade de corrente pretendida, pelo que, a estas soluções foi adicionado um eletrólito, Na₂SO₄, em duas quantidades distintas. Numa primeira fase foi adicionada a quantidade mínima de eletrólito necessária para aplicar a densidade de corrente pretendida e, numa fase posterior, foi adicionado eletrólito até o valor da condutividade igualar o obtido nas amostras sintéticas preparadas com carbonato, que era bem mais elevado.

O estudo do efeito dos íons cloreto foi realizado para ambas amostras sintéticas, com glucose e com carbonato, tendo-se adicionado KCl às soluções, numa concentração idêntica à referenciada como “ideal” para a oxidação eletroquímica de lixiviados.

Todos os ensaios foram realizados nas mesmas condições experimentais de densidade de corrente aplicada, volume de solução, agitação, temperatura e tempo de ensaio.

1.3 - Estrutura da dissertação

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos principais. No primeiro capítulo, é feito o enquadramento do trabalho e são apresentadas as motivações para a sua realização. É identificado o objetivo do trabalho e a estratégia seguida para o alcançar.

De seguida, o segundo capítulo consiste numa revisão bibliográfica sobre o método eletroquímico utilizado neste trabalho, a oxidação eletroquímica, e a sua aplicação no tratamento de lixiviados e amostras sintéticas afins. São apresentados os fundamentos da oxidação eletroquímica, de modo a uma melhor compreensão das suas vantagens e limitações no tratamento de lixiviados, e o efeito das principais variáveis em termos de eficiência do processo.

No terceiro capítulo, é apresentada a composição e caracterização das amostras sintéticas utilizadas neste trabalho e também uma descrição dos ensaios de oxidação eletroquímica e dos métodos analíticos usados na sua monitorização.

No quarto capítulo é feita uma descrição do trabalho experimental desenvolvido e são apresentados os resultados obtidos nos diferentes estudos realizados. É feita ainda a discussão dos resultados.

Por fim, no quinto capítulo são apresentadas as principais conclusões e as perspetivas de trabalho futuro.

Capítulo 2

Fundamentos e revisão bibliográfica

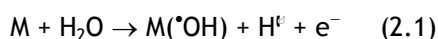
Ao longo dos últimos anos, a aplicação dos métodos eletroquímicos no tratamento de efluentes com características recalcitrantes têm sido amplamente estudada, tendo-se verificado que estes métodos são uma alternativa eficiente aos métodos existentes, quer como tratamento único ou como complemento a um tratamento já existente. Em muitos destes casos, o tratamento eletroquímico torna-se mesmo um passo indispensável, como no caso de efluentes que possuem compostos refratários. De entre os métodos eletroquímicos, a oxidação eletroquímica tem sido especialmente referenciada por muitos autores, com resultados bastante promissores na remoção de poluentes orgânicos e no tratamento de efluentes complexos (Anglada et al., 2009 (2); Ilhan et al., 2008; Martinez-Huitle e Ferro, 2006; Veli et al., 2008).

Um dos pontos fortes desta tecnologia é o fato de utilizar um reagente limpo, o eletrão. Também são métodos muito versáteis e com boa eficiência energética (Fernandes et al., 2015; Martinez-Huitle e Ferro, 2006; Panizza e Martinez-Huitle, 2013; Sirés e Brillas, 2012).

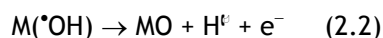
2.1 - Oxidação eletroquímica

A oxidação eletroquímica é o método eletroquímico mais referido para remover poluentes orgânicos de efluentes (Martinez-Huitle e Brillas, 2009). É um processo baseado na eletrólise do efluente, ou seja, consiste na oxidação dos poluentes numa célula eletrolítica, que é formada por dois elétrodos, ligados por um circuito externo, onde as reações eletroquímicas têm lugar. Durante a reação eletroquímica, a transferência de eletrões ocorre entre a superfície dos elétrodos e as espécies presentes em solução, ocorrendo a oxidação dos poluentes, quer seja através da transferência direta dos eletrões para o ânodo (oxidação anódica direta), quer seja por reação química com espécies eletrogeradas no ânodo, como por exemplo, radicais hidroxilo ou cloro ativo (Martinez-Huitle e Brillas, 2009; Chiang et al., 1995).

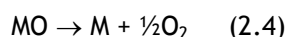
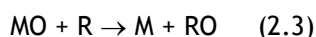
Para interpretar este comportamento, foi sugerido um modelo para a oxidação de compostos orgânicos com radicais hidroxilo, considerando a existência de dois tipos de ânodos, ativos e não-ativos. De acordo com este modelo, existe uma reação inicial, que é comum para ambos os ânodos, e que corresponde à oxidação das moléculas de água a radicais hidroxilo (Equação (2.1)) (Comninellis, 1994; Panizza et al., 2001).



Para os ânodos ativos, haverá uma interação mais forte entre a superfície do ânodo e o radical hidroxilo, o que levará à formação de um superóxido (MO), de acordo com a equação (2.2).

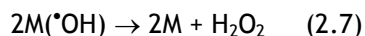
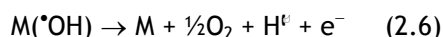
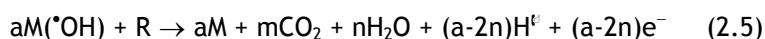


O par de oxidação/redução, MO/M irá agir como mediador na oxidação dos compostos orgânicos (Equação (2.3)), que por sua vez irá competir com a reação secundária da evolução do oxigênio que provém da decomposição do superóxido formado anteriormente (Equação (2.4)).



Com os ânodos não-ativos, as interações entre a superfície do ânodo e os radicais hidroxilo serão tão fracas, que irão permitir a reação direta dos compostos orgânicos com o M($\cdot\text{OH}$), para originar produtos completamente oxidados, como é o caso do CO_2 e da H_2O (Equação (2.5)).

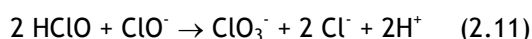
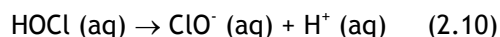
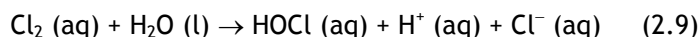
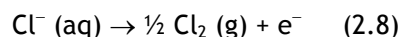
Quanto mais fraca é a interação entre a superfície do ânodo e o radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), maior é a reatividade para a oxidação dos compostos orgânicos. Esta reação irá competir com as reações secundárias de M($\cdot\text{OH}$), como a oxidação direta a O_2 (Equação (2.6)), ou o consumo indireto através da dimerização para peróxido de hidrogênio (Equação (2.7)) (Martinez-Huitle e Brillas, 2009).



Exemplos de ânodos ativos, são a Pt, o IrO_2 e o RuO_2 , e de ânodos não-ativos o PbO_2 , o SnO_2 e o BDD. Os elétrodos não-ativos não fornecem nenhum sítio ativo para a absorção dos reagentes e produtos do meio aquoso, funcionando o ânodo como um substrato inerte, isto é, um depósito para a remoção de eletrões (Martinez-Huitle e Brillas, 2009).

Embora no modelo apresentado anteriormente a oxidação eletroquímica seja mediada pelo radical hidroxilo, existem outras espécies oxidantes que se formam, como ozono, H_2O_2 a partir da equação (2.7), Cl_2 , HClO , ClO^- e ClO_3^- , geradas pela oxidação do Cl^- no ânodo

(Equações (2.8) a (2.11)), entre outros compostos (Martinez-Huitle e Brillas, 2009; Martinez-Huitle e Ferro, 2006).



Durante o processo de oxidação eletroquímica, podem ser seguidos dois caminhos: conversão eletroquímica, na qual os compostos orgânicos sofrem uma oxidação e transformação parcial, gerando uma nova variedade de subprodutos normalmente mais biodegradáveis; ou mineralização completa dos compostos orgânicos, a água, dióxido de carbono e espécies inorgânicas (Anglada et al., 2009; Deng e Englehardt, 2006; Martinez-Huitle e Ferro, 2006).

Um fator que influencia fortemente a seletividade e eficiência do processo de oxidação é o material de ânodo (Martinez-Huitle e Brillas, 2009). Este fator deve ser considerado, pois deve-se ter em conta a competição entre a oxidação dos compostos orgânicos no ânodo e a reação secundária da evolução do oxigênio, que pode ser analisada pelo sobrepotencial de evolução do oxigênio no material de ânodo.

Os ânodos com baixa sobretensão de O_2 vão apresentar elevada atividade eletroquímica, no sentido da evolução do oxigênio, e baixa reatividade química em relação à oxidação dos compostos orgânicos. Devido a esta produção de oxigênio, espera-se que a altas densidades de corrente haja um decréscimo significativo na eficiência da corrente, o que significa que uma oxidação aceitável dos poluentes, nestes ânodos, deve ocorrer a baixas densidades. Por outro lado, para os ânodos com alta sobretensão de O_2 , podem ser aplicadas densidades de corrente elevadas com contribuição mínima para as reações secundárias da evolução do oxigênio, sendo estes os ânodos normalmente usados para os processos de oxidação eletroquímica (Martinez-Huitle e Brillas, 2009).

Entre os ânodos mais usados no processo de oxidação eletroquímica, os elétrodos de BDD têm sido referidos como os que conduzem a melhores taxas de oxidação de compostos orgânicos e a melhores eficiências de corrente (Anglada et al., 2009). Outros estudos conferem propriedades extraordinárias a este material, como a sua superfície inerte, com baixos índices de absorção, a alta resistência à corrosão, mesmo em meios altamente ácidos, e a alta sobretensão para a produção de O_2 (Fryda et al., 1999; Panizza e Cerisola, 2005).

2.2 - Tratamento eletroquímico de lixiviados de aterros sanitários

Inúmeros autores aplicaram o método de oxidação eletroquímica no tratamento de lixiviados, tendo sido estudados diversos materiais de ânodo. O BDD é o material de ânodo mais estudado e com melhores resultados, seguido do Ti/PbO₂, Ti/RuO₂:IrO₂ e grafite, entre outros (Bashir et al., 2009; Chiang et al., 1995; Cossu et al., 1998; Feki et al., 2009; Moraes e Bertazzoli, 2005).

Um estudo comparativo entre o BDD e dois ânodos de óxidos metálicos diferentes, Ti/Pt/PbO₂ e Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O₄, na oxidação eletroquímica de lixiviados, mostrou que os ânodos de óxidos metálicos promovem remoções de CQO semelhantes às obtidas com o BDD com consumos energéticos mais baixos (Fernandes et al., 2014).

Resultados diferentes foram obtidos por Panizza e Martinez-Huitle que comparou o desempenho do BDD, PbO₂ e Ti/Ru/SnO₂ no tratamento de lixiviados. Neste estudo, o BDD conduziu aos melhores resultados de remoção da CQO e cor, com eficiências de corrente mais elevadas e menor consumo energético (Panizza e Martinez-Huitle, 2013). Embora os resultados apresentados por Fernandes et al., 2014; e Panizza e Martinez-Huitle, 2013 sejam diferentes, deve considerar-se que as amostras de lixiviado utilizadas em ambos estudos apresentam características dissimilares. Também, os eléctrodos de óxido de chumbo utilizados por Fernandes et al. têm uma camada de Pt entre a folha de titânio e o óxido metálico, o que não é o caso do eléctrodo utilizado no estudo posterior (Fernandes et al., 2014; Panizza e Martinez-Huitle, 2013).

Para além do material do ânodo, existem outros fatores que influenciam a eficiência do processo de oxidação eletroquímica, como a hidrodinâmica do reator e a densidade de corrente. A densidade de corrente assume um papel importante na oxidação eletroquímica. Na literatura, a densidade de corrente de 50 A m⁻² é identificada como a densidade de corrente mínima necessária para atingir uma oxidação eficiente dos compostos orgânicos, caso contrário, sob condições oxidativas fracas, o lixiviado pode tornar-se escuro e podem formar-se precipitados castanhos na superfície do ânodo, que podem levar à sua desativação, por polarização (Cossu et al., 1998). Geralmente, um aumento na densidade de corrente resulta num aumento da remoção de CQO e azoto amoniacal. Num estudo realizado por Chiang et al., 1995, verificou-se que quando a densidade de corrente foi aumentada de 500 para 1500 A m⁻², tanto a remoção de CQO como a de azoto amoniacal aumentaram, embora a remoção de CQO tenha aumentado ligeiramente e a remoção de azoto amoniacal tenha aumentado acentuadamente. De acordo com alguns autores, este aumento da remoção com a densidade de corrente é causado pelo efeito da oxidação indireta do cloro/hipoclorito, visto que a produção destas espécies ativas de cloro é incrementada pelo aumento da densidade de corrente (Chiang et al., 1995). Adicionalmente, um estudo similar mostrou que a remoção de cor também depende fortemente da densidade de corrente, sendo esta cinco vezes maior a

1160 A m⁻² do que a 130 A m⁻² (Moraes e Bertazzoli, 2005). Mais autores descreveram resultados similares para a remoção de CQO e de cor (Anglada et al. 2009(2); Bashir et al., 2009).

Embora os resultados apresentados indiquem que a eficiência de remoção aumenta com a densidade de corrente, foi comprovado por outros autores (Zhang et al., 2006) que isso nem sempre acontece. Por vezes, o aumento da densidade de corrente não resulta no aumento da eficiência de oxidação, dependendo das características do efluente a ser tratado (Anglada et al., 2009).

Outro fator a ter em conta na eficiência da oxidação eletroquímica de lixiviados é o efeito da concentração do íão cloreto. Vários estudos indicam que a adição de Cl⁻ geralmente favorece a eletro-oxidação do lixiviado, o que é explicado pelo aumento da oxidação indireta através da alta eficiência de produção de cloro/hipoclorito (Cabeza et al., 2007; Chiang et al., 1995; Cossu et al., 1998; Turro et al., 2011).

Apesar de concentrações elevadas de íão cloreto conduzirem geralmente a maiores remoções de poluentes e a um aumento na eficiência da eletro-oxidação dos lixiviados, as concentrações de Cl⁻ normalmente encontradas em lixiviados não são suficientemente efetivas para a oxidação indireta e, muitas vezes, é necessário a adição de uma quantidade extra de Cl⁻, o que pode levar à formação de intermediários orgânicos clorados e de compostos orgânicos perigosos como produtos finais (Kjeldsen et al., 2002). Relativamente ao consumo energético, o uso de uma concentração inicial de cloretos mais elevada reduz a energia consumida, maioritariamente devido ao aumento da condutividade, que leva a potenciais mais baixos (Turro et al., 2011).

Uma vez que a dificuldade no tratamento de efluentes complexos, como os lixiviados, está associada à presença de poluentes orgânicos persistentes, tem sido investigada a oxidação de amostras sintéticas contendo compostos com propriedades recalcitrantes. Woisetschläger et al., 2013, estudou a oxidação eletroquímica de soluções sintéticas, contendo glicose e ácido húmico, usando ânodos de BDD. Os resultados mostraram que o processo de degradação foi gradualmente inibido pelo aumento da quantidade de ácido húmico. De acordo com estes autores, durante a oxidação eletroquímica os radicais hidroxilo reagem principalmente com as substâncias orgânicas para formar produtos intermédios parcialmente oxidados e dióxido de carbono. A inibição destas reações, por limitações no transporte de massa ou pela baixa reatividade dos constituintes, pode levar à decomposição dos radicais hidroxilo, com formação de oxigénio gasoso. Como consequência, o teor de oxigénio dissolvido aumenta, e a remoção da CQO e a eficiência de corrente diminuem (Woisetschläger et al., 2013).

Apesar de os processos de oxidação eletroquímica ainda não estarem completamente otimizados para o tratamento dos lixiviados e existirem alguns aspectos a serem estudados e

melhorados, não existem dúvidas de que a oxidação eletroquímica é uma alternativa viável para a eliminação dos poluentes orgânicos dos lixiviados.

Capítulo 3

Materiais e métodos

Neste capítulo apresenta-se a composição e a caracterização das amostras sintéticas utilizadas neste trabalho e é feita uma descrição dos ensaios de oxidação eletroquímica realizados e dos métodos analíticos usados na sua monitorização.

3.1 - Composição e caracterização das amostras sintéticas

Para a realização deste trabalho foi necessária a preparação de amostras sintéticas, tendo por base o ácido húmico (AH), sempre na mesma concentração. Para o estudo em que se variou o tipo de carbono, foi adicionado às amostras glucose ou carbonato, numa quantidade tal que o valor de carbono total resultante fosse de aproximadamente 3 g L^{-1} . Nas soluções preparadas com glucose, foi adicionado um eletrólito, Na_2SO_4 , em duas quantidades distintas: uma que corresponde à quantidade mínima necessária para aplicar a densidade de corrente pretendida, e outra que corresponde à quantidade necessária para igualar a condutividade da solução preparada com carbonato.

No estudo da influência do cloreto, foi adicionado às amostras sintéticas KCl, numa quantidade tal que a concentração de Cl^- nas soluções fosse de aproximadamente $4,5 \text{ g L}^{-1}$.

Todas as amostras sintéticas foram preparadas imediatamente antes da sua utilização, e a sua caracterização foi feita logo após a recolha das amostras.

A Tabela 2 apresenta a composição das amostras sintéticas preparadas e a sua caracterização em termos dos parâmetros monitorizados (valor médio \pm desvio padrão). Os valores médios são os resultados obtidos em pelo menos quatro determinações realizadas para cada parâmetro.

Todos os reagentes foram adquiridos à Sigma Aldrich e usados sem purificação adicional.

Tabela 2 - Composição e caracterização das amostras sintéticas estudadas.

Amostra	A	B	C	D	E
Preparação (1 L solução)	3,3g AH	3,3g AH	3,3g AH	3,3g AH	3,3g AH
	20ml KOH 1M	20ml KOH 1M	20ml KOH 1M	20ml KOH 1M	20ml KOH 1M
	4,4g C ₆ H ₁₂ O ₆	4,4g C ₆ H ₁₂ O ₆	20,1g K ₂ CO ₃	4,4g C ₆ H ₁₂ O ₆	20,1g K ₂ CO ₃
	1,5g Na ₂ SO ₄	29,4g Na ₂ SO ₄	Água destilada	9,4g KCl	9,4g KCl
	Água destilada	Água destilada	Água destilada	Água destilada	Água destilada
CQO ₀ / mg L ⁻¹	8570 ± 33	8057 ± 416	3766 ± 97	7590 ± 80	3591 ± 51
CT / mg L ⁻¹	3072 ± 185	2892 ± 160	2978 ± 49	3062 ± 65	3077 ± 96
CO / mg L ⁻¹	2890 ± 28	2833 ± 165	1312 ± 9	2999 ± 48	1391 ± 43
Cl / mg L ⁻¹	64 ± 11	59 ± 5	1666 ± 39	63 ± 17	1685 ± 53
[Cl ⁻] ₀ / mg L ⁻¹	-	-	-	4547 ± 27	4698 ± 130
pH	11,31 ± 0,11	10,24 ± 0,64	11,64 ± 0,03	10,79 ± 0,40	11,71 ± 0,04
Condutividade / mS cm ⁻¹	4,1 ± 0,1	30,4 ± 1,0	30,6 ± 0,1	17,5 ± 0,2	42,8 ± 0,4

3.2 - Ensaio eletroquímicos

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em modo descontínuo, com agitação a 100 rpm, utilizando um ânodo e um cátodo colocados na vertical e paralelamente, com uma distância entre elétrodos de 1 cm, e mergulhados em 200 ml de solução. Na Figura 1 está apresentada a descrição esquemática e imagens da célula eletroquímica utilizada.

Os materiais de ânodo utilizados foram o BDD, ânodo comercial, comprado à CSEM, agora NeoCoat, e o Ti/Pt/PbO₂, previamente preparado no laboratório de acordo com a literatura (Ciríaco et al., 2009). Ambos materiais de ânodo apresentavam uma área útil de 10 cm². Como material de cátodo, foi usado uma chapa de aço inox de área idêntica à do ânodo.

A densidade de corrente aplicada foi a mesma para todos os ensaios realizados, 700 A m⁻², tendo sido utilizada uma fonte de alimentação GW, Lab DC, modelo GPS-3030D (0-30 V, 0-3 A).

Todos os ensaios foram realizados, pelo menos, em duplicado. Cada ensaio teve a duração de 8 horas, tendo sido retirada amostra a cada hora, para monitorizar o ensaio.

Após cada ensaio, os elétrodos foram limpos com uma solução NaCl 0,1 M, durante 10 minutos, a uma densidade de corrente de 700 A m⁻² e lavados com água destilada.

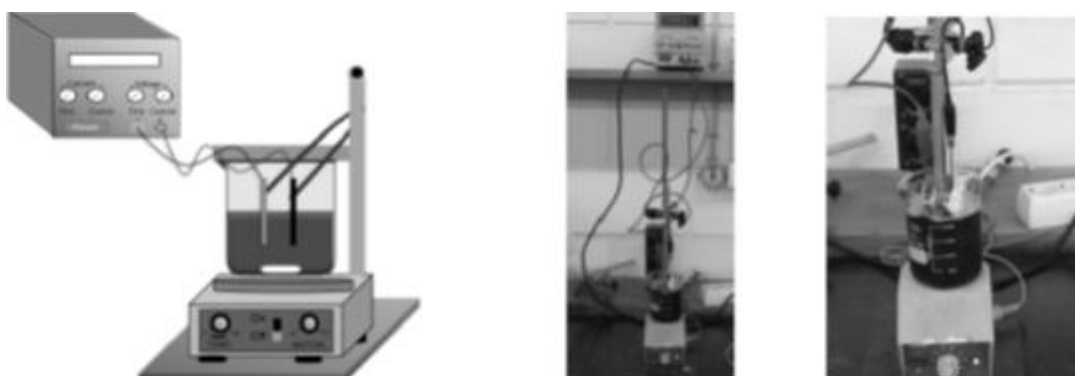


Figura 1 - Descrição esquemática e imagens da célula eletroquímica utilizada.

3.3 - Métodos analíticos

Nesta parte, são apresentados os diferentes métodos usados na caracterização das amostras e monitorização dos ensaios.

A caracterização e monitorização dos ensaios foi realizada através de uma série de parâmetros, nomeadamente CQO, CT, carbono orgânico (CO), carbono inorgânico (CI), pH e condutividade. Nos ensaios em que foram adicionados cloretos foi determinada a sua concentração, assim com a do ião clorato, através de HPLC. Nos subcapítulos seguintes, é apresentada uma breve descrição dos métodos analíticos e equipamento usados para determinar cada parâmetro.

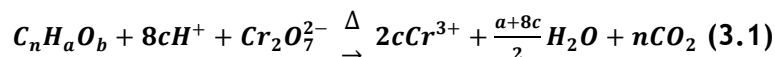
3.3.1 - Carência química de oxigénio

A CQO é o parâmetro que mede a quantidade de oxigénio consumido pelas substâncias existentes na água ou num efluente e oxidáveis nas condições definidas. A sua determinação corresponde a uma estimativa da matéria oxidável.

O teste da CQO é muito usado como meio de medida de poluição dos efluentes domésticos e industriais. Neste teste determina-se a porção de matéria orgânica presente no efluente que é susceptível de ser oxidada por uma oxidante químico forte.

Os métodos mais utilizados para a determinação da CQO envolvem uma oxidação da amostra, por um excesso conhecido de dicromato de potássio em ácido sulfúrico durante duas horas, à temperatura de ebulição da mistura reaccional (aproximadamente 150°C). A oxidação da

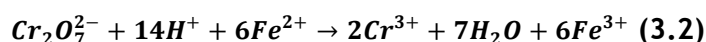
matéria orgânica presente na amostra é efectuada pelo dicromato (oxidante), na presença de um catalisador (Equação 3.1):



Nestas condições, a matéria orgânica é oxidada a dióxido de carbono (CO₂) e a água (H₂O), com a redução de uma quantidade equivalente de dicromato hexavalente (amarelo) a crómio trivalente (verde).

Depois da oxidação, o dicromato que não reagiu é titulado e os equivalentes de oxidante consumidos durante a reacção são convertidos em miligramas de oxigénio por litro de amostra. Assim, para a titulação do excesso de dicromato utiliza-se o sulfato ferroso amoniacal (SFA), como titulante, que fornece Fe (II) à solução (o ião ferro é um agente redutor excelente para o dicromato).

A reacção entre o SFA e o dicromato é a seguinte (Equação 3.2):



No final da reacção de oxidação/redução ocorre uma mudança no potencial de oxidação - redução. Tal mudança pode ser logo detetada por indicadores de oxidação - redução. Neste caso específico o indicador usado é uma solução aquosa de ferroína (Eaton et al. 2005).

Tabela 3 - Reagentes usados na determinação da CQO

Reagente	Pureza	Fórmula química	Marca
Ácido sulfúrico	95-97%	H ₂ SO ₄	Sigma-Aldrich
Sulfato de mercúrio	99%	HgSO ₄	Fluka
Sulfato de prata	98,5%	Ag ₂ SO ₄	Carlo Erba
Dicromato de potássio	99%	K ₂ Cr ₂ O ₇	Panreac
Sulfato ferroso amoniacal (SFA)	99-101%	Fe (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Panreac
1.10-Fenantrolina monohidratada	≥99,5%	C ₁₂ H ₈ N ₂ ·H ₂ O	Sigma-Aldrich
Sulfato de ferro (II) heptahidratado	≥99%	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Sigma-Aldrich
Hidrogenoftalato de potássio	≥99,5%	HOOC ₆ H ₄ COOK	Sigma-Aldrich

Para a determinação da CQO, foi adicionado 1,5 ml de amostra em tubos de digestão da CQO, 1 ml da solução de digestão de dicromato e 2 ml da solução da solução de ácido sulfúrico/sulfato de prata. Para o branco substituiu-se a amostra por água, sempre seguindo o

procedimento descrito no Standard Methods, secção 5220C. Os reagentes usados encontram-se descritos na Tabela 3.

Em seguida, os tubos foram colocados no digestor (Merck Spectroquant) durante 2 horas a uma temperatura de 148°C. Após as duas horas, e depois de os tubos arrefecerem, o seu conteúdo foi transferido e lavado para pequenos erlenmeyers, aos quais se adicionou 2 gotas de solução indicadora de ferroína e posteriormente foi feita a sua titulação com o sulfato ferroso amoniacal, recorrendo a um titulador automático (Metrohm 876 Dosimat Plus), até a solução obter uma coloração laranja-tijolo.

3.3.2 - Carbono total, orgânico e inorgânico

O CT é uma medida da quantidade de carbono orgânico e inorgânico presente na amostra. No presente trabalho, para a determinação do CT recorreu-se a um analisador de carbono TOC Shimadzu, modelo TOC-V_{CPH/CPN}. Neste método, os compostos orgânicos são oxidados em fluxo de ar puro numa câmara de combustão de quartzo a 680°C, contendo um catalisador de platina numa atmosfera rica em oxigénio.

A água é vaporizada, e o carbono orgânico e inorgânico da amostra são oxidados a CO₂, sendo este quantificado por meio de um detetor de infravermelhos não dispersivo. O valor de carbono total obtido é uma média de três medições e é dado diretamente em mg C L⁻¹. A calibração do equipamento foi efetuada com soluções de hidrogenoftalato de potássio.

Para a determinação da concentração de CI, a amostra é transportada pelo gás de arraste para uma câmara de reação, onde o gás borbulha numa solução de ácido fosfórico. Nestas condições, apenas o carbono inorgânico é transformado em CO₂, sendo este quantificado no detetor mencionado anteriormente.

Ao contrário da CQO, o CO é independente do estado de oxidação da matéria orgânica. No método utilizado no presente trabalho, o CO foi determinado pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico:

$$CO=CT-CI$$

Previamente à determinação, as amostras foram filtradas usando filtros de fibra de vidro da Whatman (GF/F filter, 0.45 µm). Assim, as quantidades analisadas correspondem à fração dissolvida (Eaton et al. 2005).

3.3.3 - Cromatografia iônica

A cromatografia iônica é um processo que permite a separação dos íões devido à sua afinidade com o permutador de íões. Este processo de cromatografia pode ser dividido em quatro passos importantes: injeção do eluente para equilibrar a coluna, injeção da amostra, separação da amostra e eluição do analito. Através da eluição, o eluente injetado irá transportar o composto a analisar através da coluna. Os íões do analito serão retidos na coluna através de interações de coulomb.

A superfície da fase estacionária dispõe de grupos funcionais que interagem com a carga inversa do analito. À medida que a amostra é eluída através da coluna, os íões do analito interagem de maneira diferente com a fase estacionária, pois a afinidade dos íões presentes na amostra com a fase estacionária depende principalmente da carga do íão e do seu raio.

Este método cromatográfico foi usado neste trabalho para detetar a presença de compostos clorados, não só dos íões cloreto (Cl^-), mas também do clorato (ClO_3^-). Para tal foi usado um aparelho Shimadzu 10Avp HPLC acoplado com um detetor de condutividade Shimadzu CDD 10Avp. Os aniões foram separados usando uma coluna IC I-524A Shodex (4,6 mm ID × 100mm) a 40°C. A eluição foi feita em modo isocrático usando uma solução aquosa de 2,5 mM de ácido ftálico e 2,3 mM de tris-(hidroximetil)-aminometano como fase móvel, a um fluxo constante de 1,5 ml min⁻¹.

As concentrações dos diferentes íões foram determinadas usando uma reta de calibração, preparada com as respetivas soluções padrão.

3.3.4 - pH e condutividade

Foram também realizadas medições de pH e condutividade, utilizando um medidor de pH HANNA (HI 931400) e um condutímetro Mettler Toledo (SevenEasy S30K). Antes das medições, as amostras foram termostalizadas a 20°C.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho, distribuídos por três subcapítulos, de acordo com o objetivo proposto e a estratégia delineada.

4.1 - Estudo da influência da condutividade

Nesta primeira etapa do trabalho, foi estudada a influência da condutividade da solução na amostra sintética preparada com ácido húmico e glucose. Para este efeito, foram realizados ensaios com amostras sintéticas preparadas com diferentes quantidades de eletrólito adicionado: 1,5 g L⁻¹ de Na₂SO₄, quantidade mínima necessária para aplicar a densidade de corrente de 700 A m⁻², e que corresponde a um valor de condutividade de 4 mS cm⁻¹ (Amostra A), e 29,4 g L⁻¹ de Na₂SO₄, que corresponde a um valor de condutividade da solução de 30 mS cm⁻¹ (Amostra B), valor idêntico ao apresentado pela amostra sintética preparada com ácido húmico e carbonato de potássio (Amostra C).

Na Figura 2, a) e b), apresenta-se, respectivamente, a variação da CQO e a sua remoção ao longo dos ensaios, para os dois valores de condutividade e materiais de elétrodo estudados.

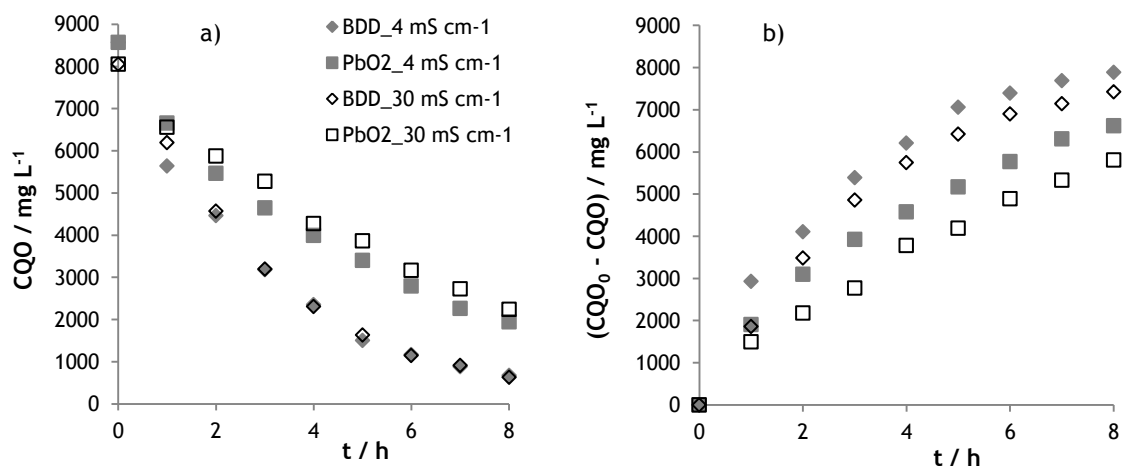


Figura 2 - Variação (a) e remoção (b) da CQO ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (4 mS/cm) e B (30 mS/cm), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.

Verifica-se que, o aumento da condutividade conduz a uma redução na remoção de CQO, sendo esta redução mais acentuada nos ensaios em que se usou o elétrodo de PbO₂.

O mesmo comportamento foi observado para o parâmetro carbono total, em que o aumento da condutividade da solução levou a uma redução na remoção de carbono total, mais expressiva para o ânodo de PbO_2 (Figura 3, a) e b)).

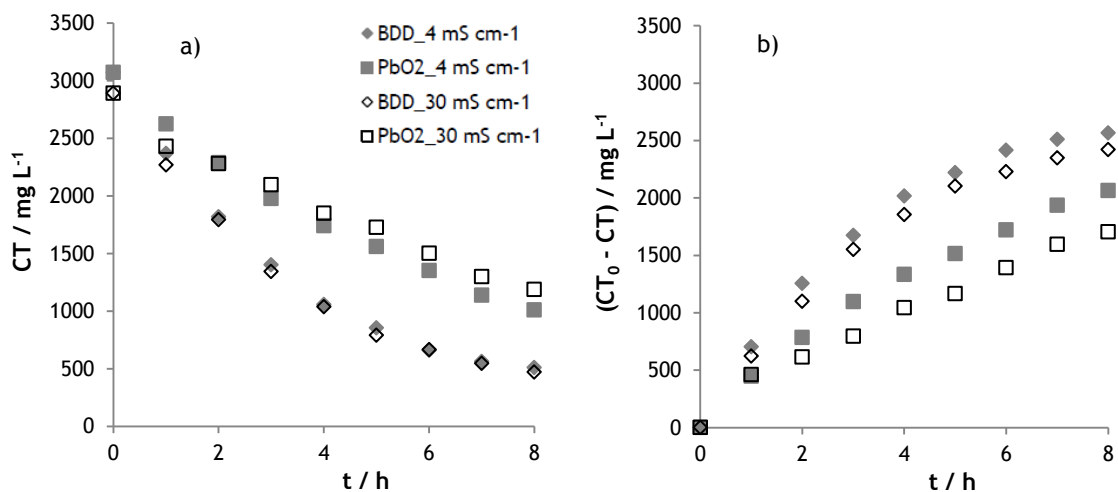


Figura 3 - Variação (a) e remoção (b) do carbono total ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (4 mS/cm) e B (30 mS/cm), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO_2 .

Relativamente à remoção do carbono orgânico, apesar de este parâmetro apresentar comportamento similar ao descrito para a CQO e para o CT, verifica-se que a diferença nas remoções devido à alteração do valor da condutividade é menor que a verificada para a CQO e o CT, isto é, o incremento no valor da condutividade tem menor influência no decaimento do CO no que no decaimento da CQO e do CT, para ambos materiais de elétrodo estudados (Figura 4, a) e b)).

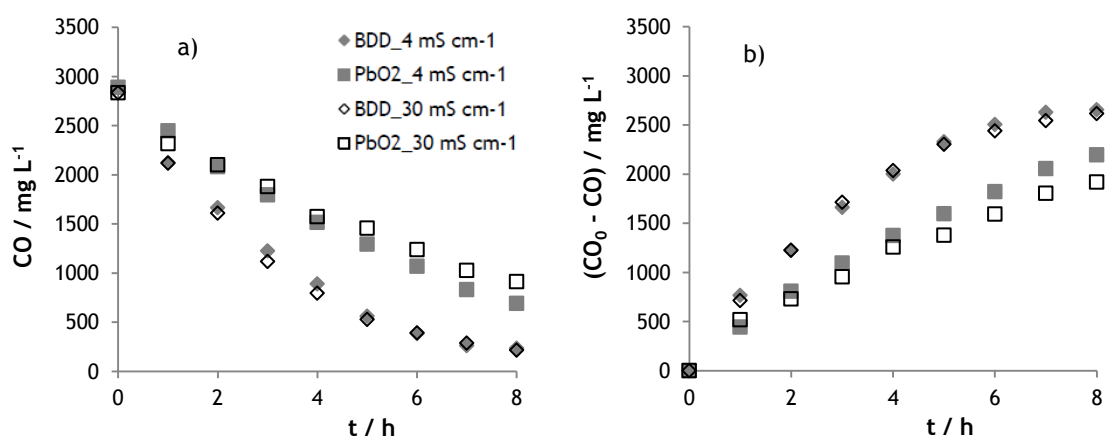


Figura 4 - Variação (a) e remoção (b) do carbono orgânico ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (4 mS/cm) e B (30 mS/cm), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO_2 .

Apesar de a quantidade de carbono inorgânico ser baixa nestas amostras, verifica-se uma tendência para o seu valor aumentar ao longo dos ensaios, para ambas as soluções e materiais de eletrodo, o que significa que algum carbono orgânico está a ser convertido em carbono inorgânico em solução, como o ião carbonato (Figura 5, a) e b)).

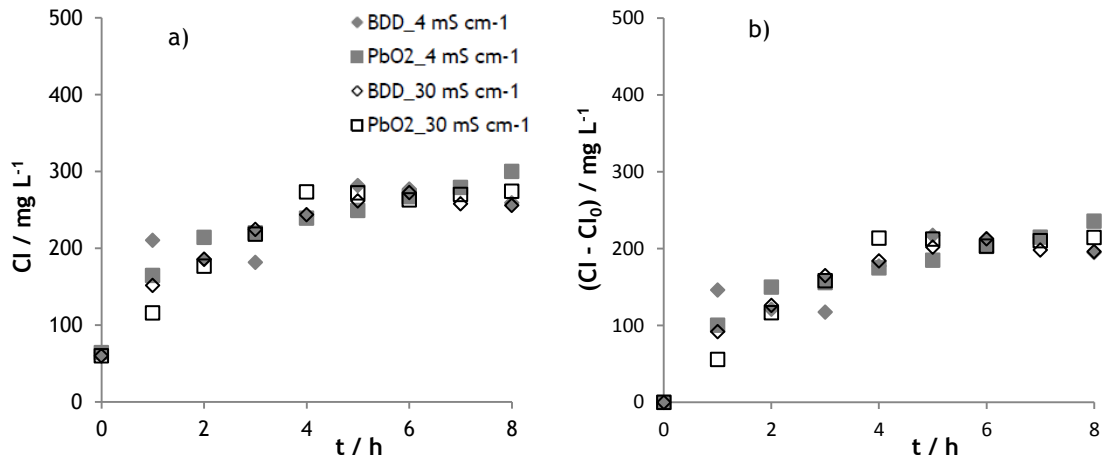


Figura 5 - Variação (a) e formação (b) do carbono inorgânico ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (4 mS/cm) e B (30 mS/cm), realizados com os eletrodos de BDD e PbO₂.

A Figura 6 mostra a variação do valor de pH ao longo dos ensaios. Para ambos materiais de eletrodo, é verificada a influência da condutividade inicial da solução na variação do pH, especialmente nas primeiras horas de ensaio. Enquanto com o BDD, o aumento da condutividade conduz, na 1^a hora, a uma descida do valor de pH, com o PbO₂ verifica-se um aumento no valor de pH, face ao valor inicial.

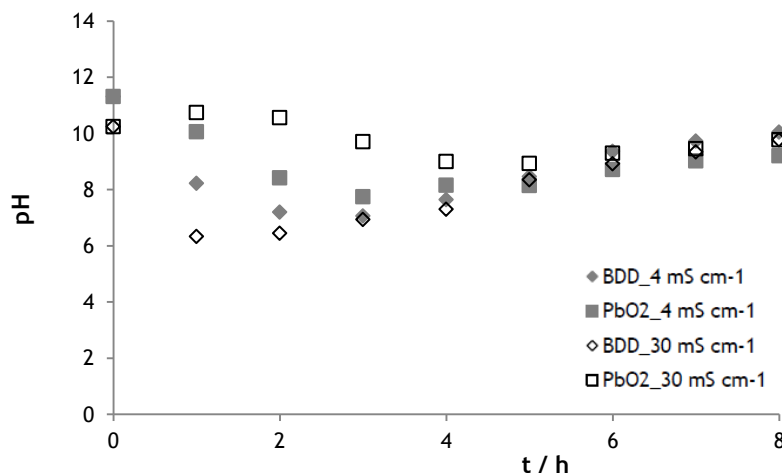


Figura 6 - Variação do pH ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (4 mS/cm) e B (30 mS/cm), realizados com os eletrodos de BDD e PbO₂.

Na Tabela 4, são apresentadas as remoções de CQO, CT e CO, ao fim de 8 horas de ensaio, assim como o valor de pH da solução final e o consumo energético, para ambas as soluções e materiais de eletrodo estudados. Como pode ser visto, o BDD é o material que conduz a remoções mais elevadas. Relativamente à influência da condutividade, esta não é significativa quando se usa o ânodo de BDD, contudo quando se usa o PbO_2 verifica-se que o aumento da condutividade conduz a remoções mais baixas. O aumento da condutividade conduz também a consumos energéticos bastante inferiores.

Tabela 4 - Quadro síntese dos resultados obtidos nos ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (4 mS/cm) e B (30 mS/cm), realizados com os eletrodos de BDD e de PbO_2 .

Amostra	A (4 mS cm ⁻¹)		B (30 mS cm ⁻¹)		
	BDD	PbO ₂	BDD	PbO ₂	
Remoção / %	CQO	92%	77%	92%	72%
	CT	83%	67%	84%	59%
	CO	92%	76%	92%	68%
pH final	10,05	9,21	9,78	9,78	
Consumo energético médio / W h (g _{CQO}) ⁻¹	64,3	78,8	38,8	33,9	

Assim, de um modo geral, para a degradação das amostras preparadas com ácido húmico e glucose, com diferentes condutividades, observa-se:

- Uma influência negativa do excesso de condutividade na remoção da carga orgânica, provavelmente provocada pela interferência do excesso de iões no processo de difusão do ácido húmico e da glucose do seio da solução para a superfície do eletrodo.
- Um decaimento mais rápido da CQO na presença do eletrodo de BDD, que deve estar relacionada com a sua maior apetência para a formação de radicais hidroxilo mais fracamente adsorvidos e, portanto, mais reativos. A existência da camada de Pt no eletrodo de óxido de chumbo pode ser responsável por esta maior adsorção.
- Uma boa remoção do CT, fomentada pela redução na condutividade e pela utilização do eletrodo de BDD, verificando-se uma maior tendência para a mineralização do carbono orgânico a CO_2 com eletrodo de BDD.
- A conversão de parte do carbono orgânico a carbono inorgânico solúvel (carbonato), pouco influenciada pela condutividade ou pelo material de ânodo.

- Pouca influência da condutividade ou do material de ânodo no pH final das amostras, que é, contudo, notória na fase inicial dos ensaios.
- A redução dos consumos energéticos aquando da utilização do óxido de chumbo como elétrodo, provocada pela maior condutibilidade deste material, que conduz a diferenças de potencial entre o cátodo e o ânodo menores.

4.2 - Estudo da influência do tipo de carbono

Para o estudo da influência do tipo de carbono, foram preparadas soluções de ácido húmico com glucose (Amostra A), fonte de carbono orgânico, e com carbonato de potássio (Amostra C), fonte de carbono inorgânico. Ambas as soluções foram preparadas de modo a que a concentração em carbono total fosse de aproximadamente 3 g L^{-1} . Na preparação da solução com glucose, e depois de se ter verificado que o aumento da condutividade na solução inicial conduzia a remoções mais baixas, optou-se por realizar este estudo com a solução com a condutividade mais baixa (Amostra A).

A Figura 7, a) e b), mostra, respetivamente, a variação da CQO e a sua remoção ao longo dos ensaios, para as duas amostras e materiais de eletrodo estudados.

Pode verificar-se que as maiores remoções de CQO são obtidas para a solução com glucose, o que já era esperado, uma vez que esta solução apresenta valores de CQO iniciais muito superiores aos da solução com carbonatos. É também visível, para ambas soluções, a influência do material de eletrodo, mais acentuada na amostra com glucose, sendo o ânodo de BDD o que conduz a maiores remoções.

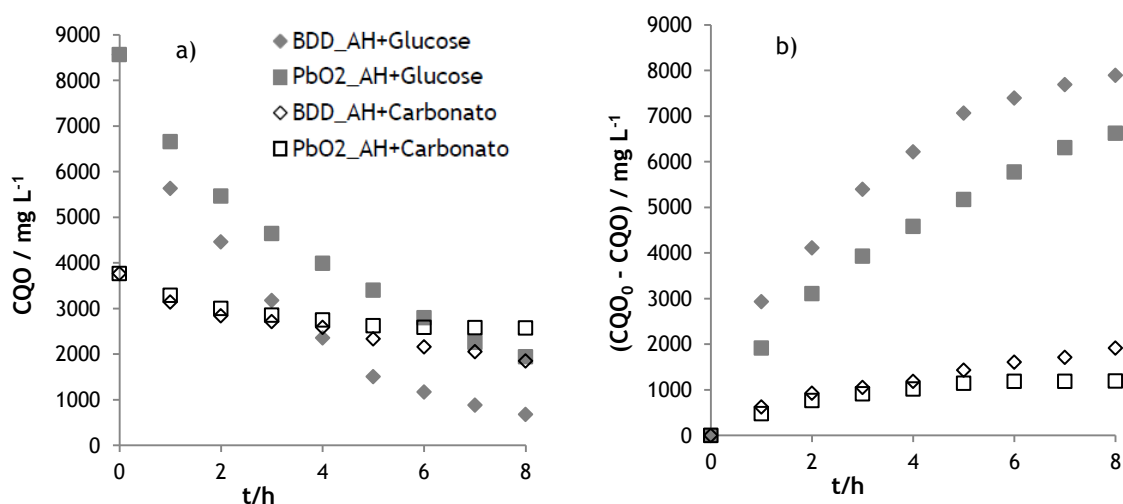


Figura 7 - Variação (a) e remoção (b) da CQO ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose) e C (AH + Carbonato), realizados com os eletrodos de BDD e de PbO₂.

Relativamente à remoção do carbono total, observa-se o mesmo comportamento que para a remoção de CQO, uma maior remoção para a solução com glucose, e a mesma influência do material de eletrodo, sendo o ânodo de BDD o que conduz a maiores remoções (Figura 8, a) e b)).

Na solução com carbonatos, a remoção de carbono total é muito baixa, o que pode ser devido ao facto de não existir praticamente carbono orgânico e o pouco existente ser convertido em carbono inorgânico.

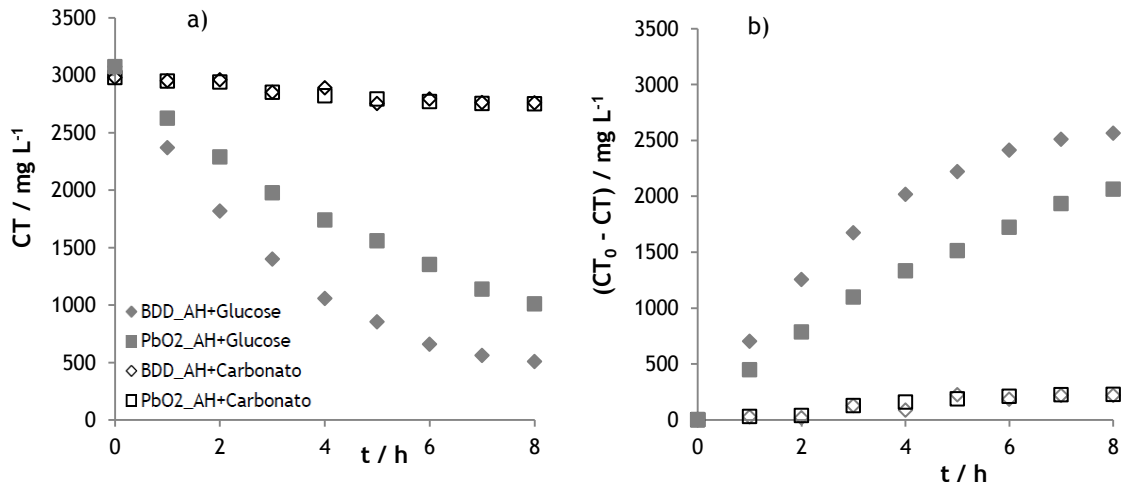


Figura 8 - Variação (a) e remoção (b) do carbono total ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose) e C (AH + Carbonato), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO_2 .

Quanto à remoção de carbono orgânico, o mesmo padrão é seguido, sendo a solução com glucose a que apresenta melhores remoções, e com o BDD a mostrar uma maior remoção em comparação com o PbO_2 (Figura 9, a) e b)).

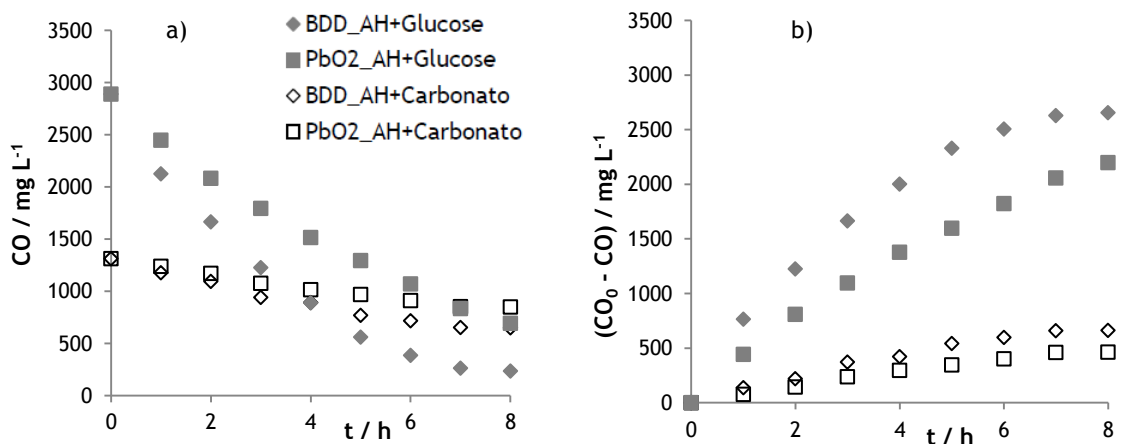


Figura 9 - Variação (a) e remoção (b) do carbono orgânico ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose) e C (AH + Carbonato), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO_2 .

A Figura 10, a) e b) mostra a evolução do carbono inorgânico ao longo dos ensaios. Para ambas amostras e materiais de elétrodo, verifica-se um aumento de CI ao longo dos ensaios.

Observa-se ainda que para a amostra com glucose, não existe influência significativa do material de eletrodo.

Para a amostra com carbonato, quando se usa o ânodo de BDD, verifica-se que a formação de carbono inorgânico é ligeiramente superior à registada com o ânodo de PbO_2 .

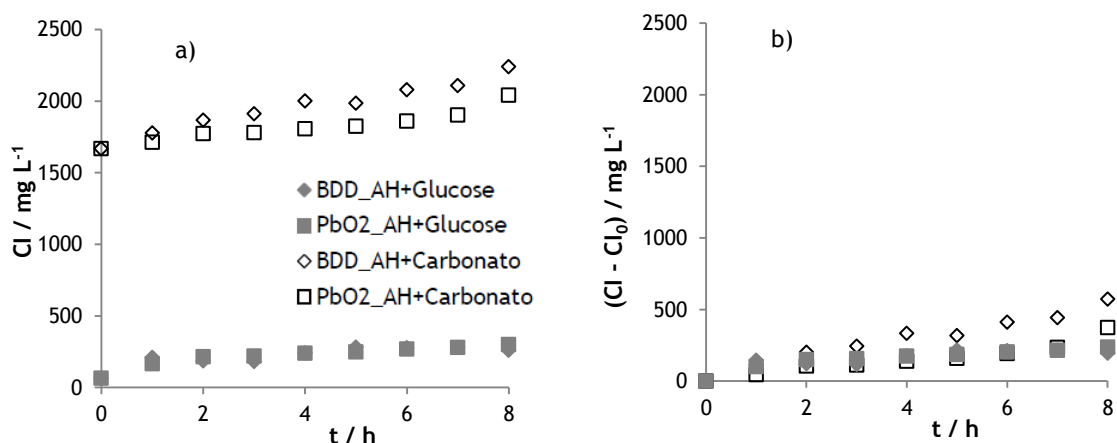


Figura 10 - Variação (a) e formação (b) do carbono inorgânico ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose) e C (AH + Carbonato), realizados com os eletrodos de BDD e de PbO_2 .

Atendendo a que o carbono inorgânico formado é idêntico para as duas soluções, poderá ser indicação de que o carbono orgânico proveniente do ácido húmico é maioritariamente convertido em carbono inorgânico e o carbono orgânico proveniente da glucose é maioritariamente oxidado a CO_2 .

Relativamente à variação de pH, a solução com glucose conduz a descidas acentuadas no valor de pH nas primeiras horas de ensaio com posterior subida, enquanto com a solução com carbonato se verifica uma descida ténue ao longo de todo o ensaio (Figura 11). Este efeito pode ser explicado pelo efeito tampão dos carbonatos. O ânodo de BDD potencia sempre valores mais baixos de pH.

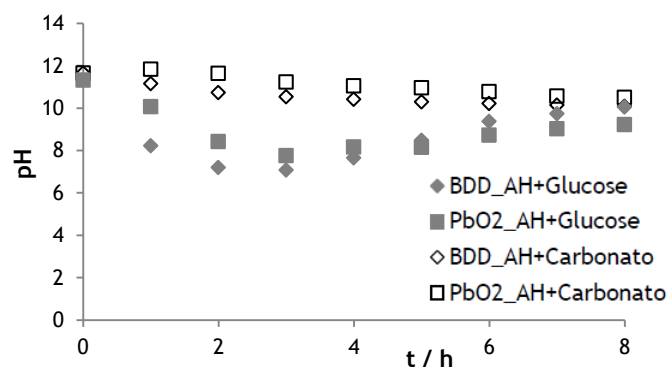


Figura 11 - Variação do pH ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose) e C (AH + Carbonato), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.

Na tabela 5, são apresentadas as remoções de CQO, CT e CO, ao fim de 8 horas de ensaio, assim como o valor de pH da solução final e o consumo energético, para ambas amostras e materiais de eletrodo estudados.

Como pode ser visto, a amostra com glucose é aquela que apresenta percentagens de remoção mais elevadas e consumos energéticos mais baixos. Para ambas amostras, o BDD é o material que conduz a remoções mais elevadas.

Tabela 5 - Quadro síntese dos resultados obtidos nos ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose) e C (AH + Carbonato), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.

Amostra	A (AH + Glucose)		C (AH + Carbonato)		
	BDD	PbO ₂	BDD	PbO ₂	
Remoção / %	CQO	92%	77%	51%	32%
	CT	83%	67%	7%	8%
	CO	92%	76%	50%	35%
pH final	10,05	9,21	10,07	10,50	
Consumo energético médio / W h (g _{CQO}) ⁻¹	64,3	78,8	171,8	164,3	

Em resumo, verifica-se que:

- Existem três tipos de carbono nas amostras que conduzem a resultados diferentes: o carbono orgânico facilmente oxidável, presente na forma de glucose, o carbono orgânico dificilmente oxidável, na forma de ácido húmico, e o carbono que permanece inalterado ao longo do processo de degradação, o carbonato.

- O decaimento do CO segue um andamento semelhante ao da CQO.
- O eletrodo de BDD promove uma maior oxidação do carbono orgânico a carbonato do que o de PbO_2 , provavelmente pelas razões apontadas no subcapítulo anterior, relacionadas com a atuação dos radicais hidroxilo.
- Existe uma menor variação do pH ao longo dos ensaios realizados com maior concentração de carbonatos, devido a um efeito tampão.
- As grandes diferenças entre os consumos energéticos na degradação das amostras contendo diferentes tipos de carbono está relacionada com as velocidades de difusão e concentração das espécies em solução que são fonte de carbono eletrodegradável.

4.3 - Estudo da influência do ião cloreto

Para o estudo da influência do ião cloreto, foram utilizadas amostras com a mesma composição das utilizadas no estudo anterior (A e C) e amostras com igual composição em carbono às amostras A e C, mas em que se adicionou cloreto de potássio, de forma que a concentração de ião cloreto fosse aproximadamente $4,5 \text{ g L}^{-1}$ (Amostras D e E).

A Figura 12 mostra o decaimento da CQO e a respetiva remoção para as amostras sem adição de cloreto e com adição de cloreto, usando o ânodo de BDD (Figura 12, a) e c)) e o ânodo de PbO_2 (Figura 12, b) e d)).

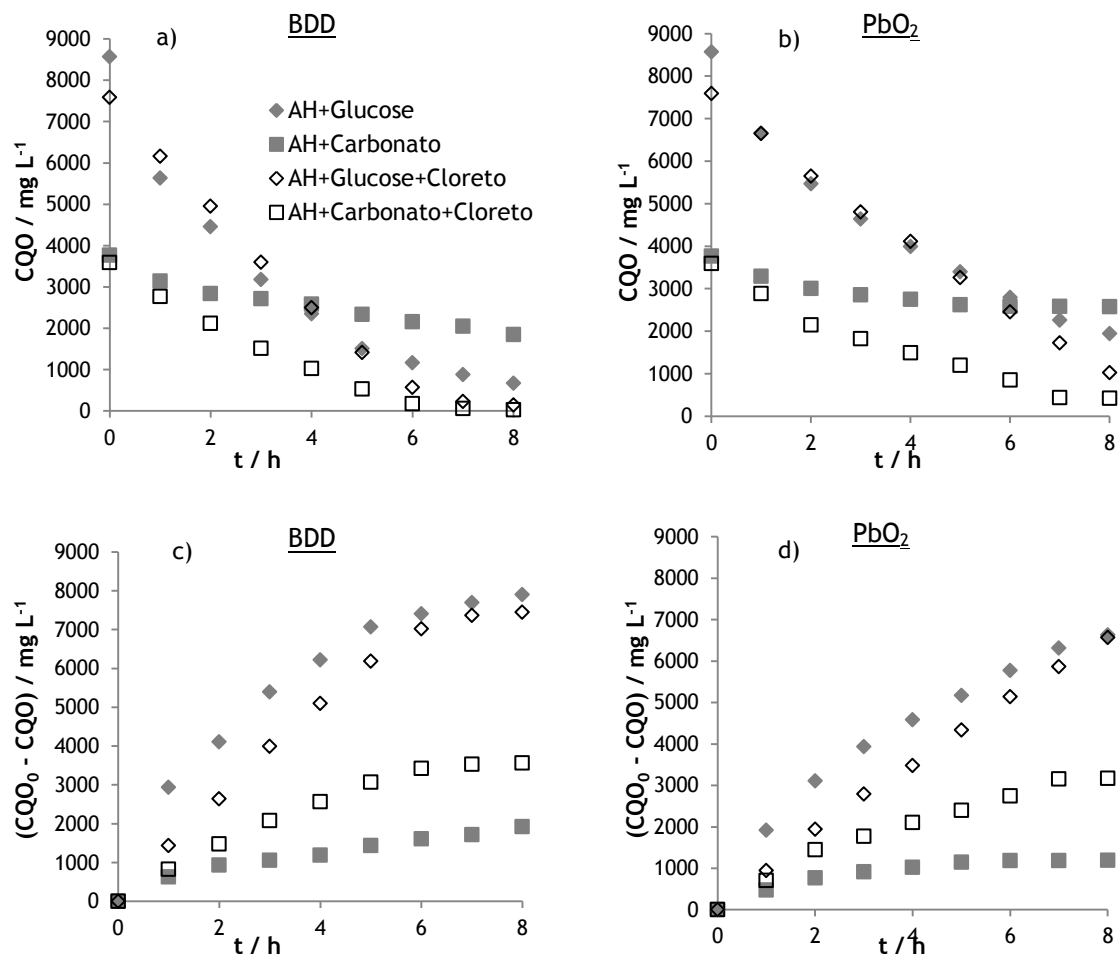


Figura 12 - Variação (a) e (b) e remoção (c) e (d) da CQO ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose), C (AH + Carbonato), D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO_2 .

Para ambos materiais de elétrodo e para a amostra com glucose, verifica-se que a adição de cloreto tem influência negativa na velocidade da remoção de CQO. No entanto, ao fim das 8 horas de ensaio, as remoções são bastante próximas. Verifica-se um maior afastamento nas primeiras horas que se vai atenuando à medida que o ensaio decorre. Para a solução com carbonatos, a presença dos cloretos faz aumentar a remoção da CQO, sendo esse efeito ténue

nas primeiras horas, e intensificando-se à medida que o ensaio decorre. Para as duas amostras, o ânodo de BDD conduz sempre a remoções de CQO mais elevadas que o de PbO_2 . Esta diferença de comportamento está relacionada com o tipo de carbono a ser oxidado: no caso da glucose, a sua facilidade de difusão torna desnecessária a introdução de oxidantes indiretos, o mesmo não acontecendo para o ácido húmico que, devido ao seu reduzido coeficiente de difusão, vai beneficiar da presença de um oxidante indireto, como as espécies ativas de cloro, formadas pela oxidação direta do cloreto.

Podemos ver na Figura 13 o decaimento do carbono total e a respetiva remoção para as amostras com e sem adição de cloreto, usando o ânodo de BDD (Figura 13, a) e c)) e o ânodo de PbO_2 (Figura 13, b) e d)). Na amostra contendo carbonatos, na variação do carbono total para os dois materiais de eléctrodo estudados a presença de cloretos não tem uma influência significativa na remoção do carbono total. Quando se utiliza a amostra com glucose, verifica-se que os cloretos têm um efeito negativo na remoção do carbono total, semelhante ao observado para a CQO.

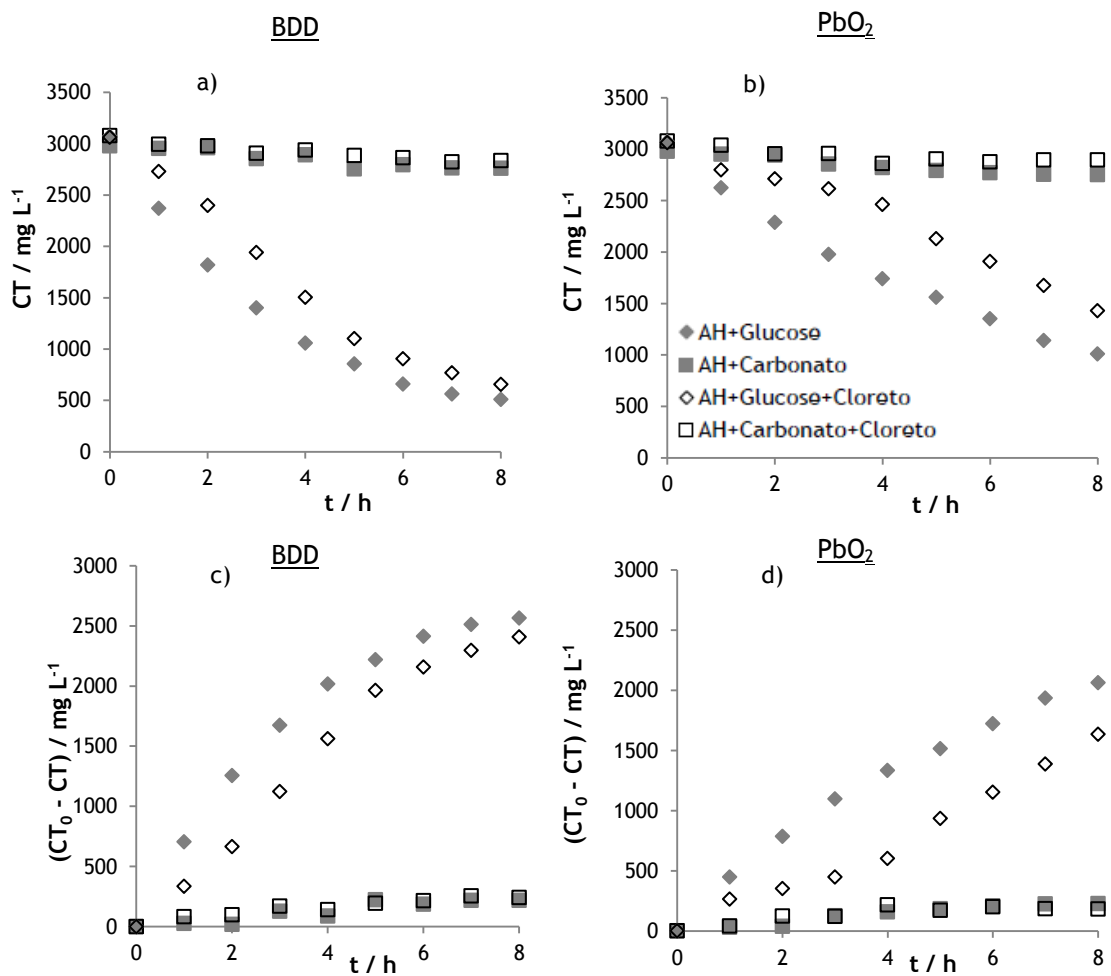


Figura 13 - Variação (a) e (b) e remoção (c) e (d) do carbono total ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose), C (AH + Carbonato), D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizados com os eléctrodos de BDD e de PbO_2 .

Uma possível explicação é a competição criada entre a oxidação pelas espécies de cloro ativas e pelos radicais hidroxilo, uma vez que as primeiras potenciam a oxidação dos compostos a compostos mais simples e não a sua mineralização completa. Este efeito negativo é mais pronunciado nas primeiras horas de ensaio e para o PbO_2 , uma vez que este material potencia a oxidação indireta pelas espécies cloradas, devido a inibir a oxidação através de radicais hidroxilo.

Em relação à remoção de carbono orgânico (Figura 14), para a solução com glucose, a remoção é retardada na presença dos cloretos quando se utiliza o ânodo de PbO_2 , embora o mesmo não se verifique na presença do eletrodo de BDD. Contudo, estas diferenças não são muito significativas.

Para a solução com carbonatos, verifica-se um efeito positivo na remoção de carbono orgânico com a adição de cloretos, principalmente nas últimas horas de ensaio e para o BDD como material de ânodo (Figura 14, a) e c)).

Constatando que o carbono total sofre uma variação mínima ao longo do ensaio e que não é afetado pela adição de cloretos, podemos concluir que os cloretos vão potenciar a conversão do carbono orgânico a inorgânico. Estes resultados vêm dar força à explicação anterior, uma vez que a remoção de carbono orgânico é retardada na presença de cloretos, para a solução com glucose, com efeito maior para ao ânodo de PbO_2 (Figura 14, b) e d)).

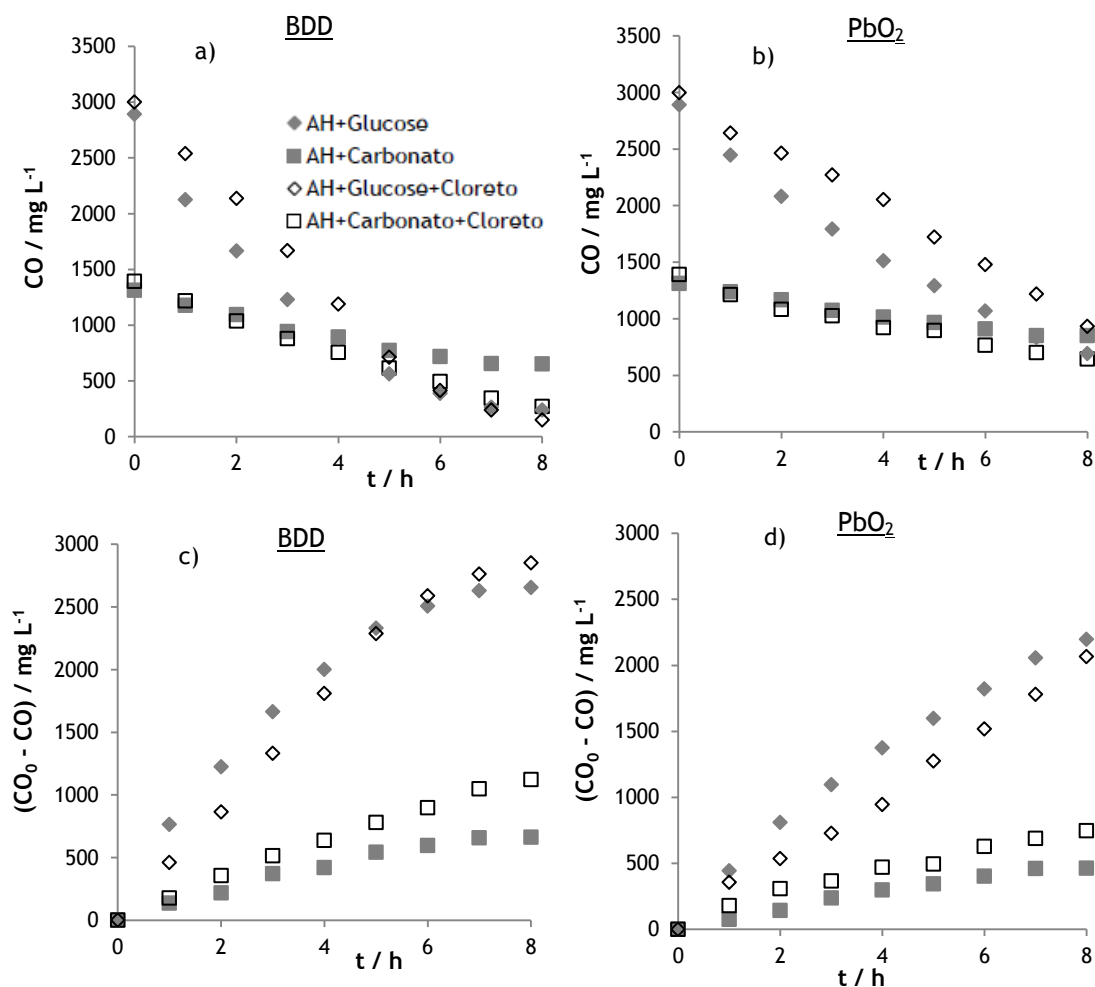


Figura 14 - Variação (a) (b) e remoção (c) e (d) do carbono orgânico ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose), C (AH + Carbonato), D (AH + Glucose + Cloroeto) e E (AH + Carbonato + Cloroeto), realizados com os elétrodos de BDD e de PbO₂.

Após observar os de carbono inorgânico, Figura 15, a) a d), verificamos que a presença de cloroetos potencia mesmo a conversão de carbono orgânico em inorgânico. Para ambas as soluções e para ambos os materiais podemos comprovar este comportamento.

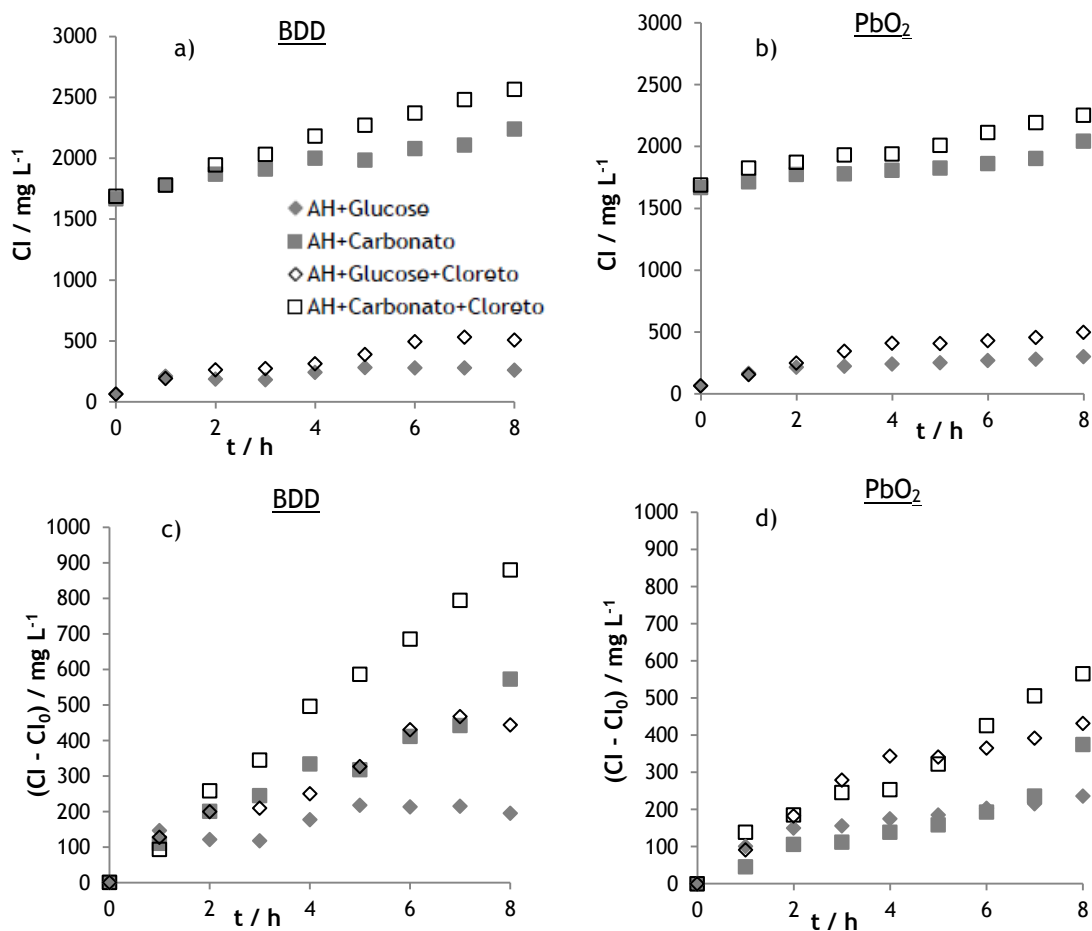


Figura 15- Variação (a) e (b) e formação (c) e (d) do carbono inorgânico ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose), C (AH + Carbonato), D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizado com os elétrodos de BDD e de PbO₂.

Relativamente à concentração de cloretos, no geral, a sua remoção para os dois materiais de elétrodo e para as duas soluções é praticamente constante (Figura 16). Para o elétrodo de BDD e para a solução de carbonatos, o decréscimo de cloretos é constante. Contudo para a solução de glucose, o decréscimo de cloretos é mais lento nas primeiras cinco horas de ensaio, aumentando depois da quinta hora (Figura 16, a) e c)). Em relação à remoção de cloretos com o ânodo de PbO₂, esta é maioritariamente constante, sendo apenas ligeiramente maior para a solução com glucose (Figura 16, b) e d)).

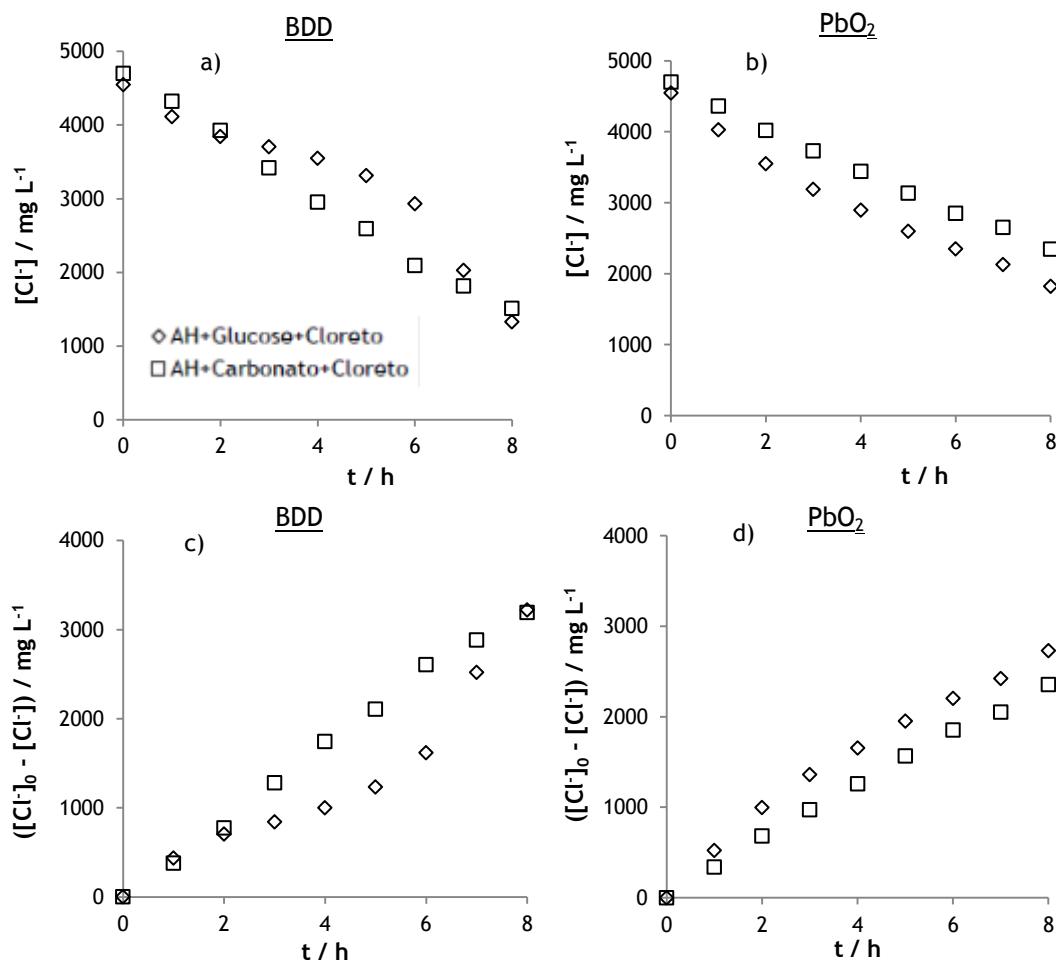


Figura 16 - Variação (a) e (b) e remoção (c) e (d) do íon cloreto ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras D (AH + Glucose + KCl) e E (AH + Carbonato + KCl), realizado com os elétrodos de BDD e de PbO_2 .

Para tentar perceber o mecanismo de eliminação dos cloretos, foi determinada a concentração de cloratos ao longo do tempo, de modo a tentar identificar as suas espécies oxidadas. Para a solução contendo carbonatos, com o ânodo de BDD, a formação de cloratos é constante, acompanhando a evolução do decréscimo dos cloretos. Quanto à solução de glucose, esta também acompanha a degradação do cloreto, sendo mais lenta nas primeiras cinco horas, aumentando a velocidade posteriormente (Figura 17 a)).

Em relação à formação de cloratos, quando o PbO_2 é o material de ânodo, não existe diferença entre o clorato formado nas duas soluções (Figura 17 b)). Isto pode significar duas coisas, que se formaram compostos organoclorados ou que o cloreto foi eliminado como Cl_2 ou outro composto volátil. Este diferente comportamento para os dois elétrodos mostra a maior facilidade de oxidação na presença do BDD quando não existem espécies, como é o caso da solução contendo carbonatos.

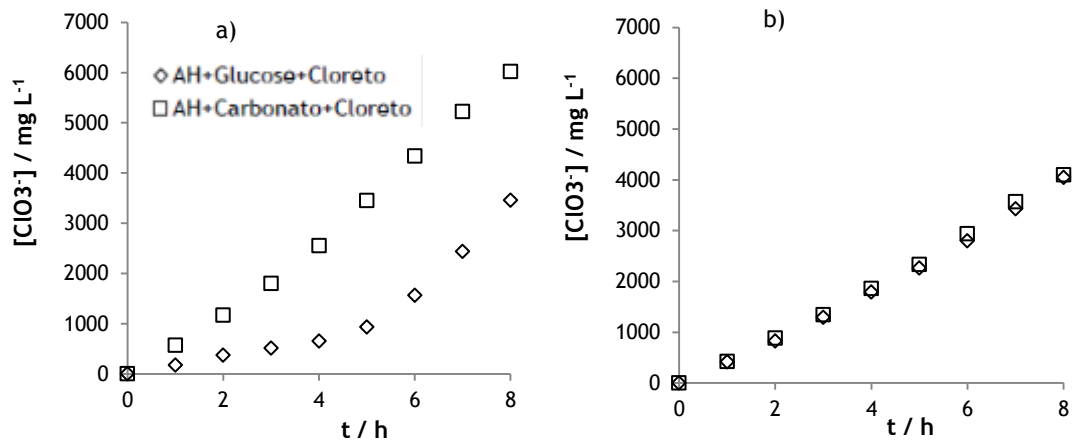


Figura 17 - Variação do íon clorato ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras D (AH + Glucose + KCl) e E (AH + Carbonato + KCl), realizado com os elétrodos de BDD (a) e de PbO₂ (b).

A variação do pH ao longo dos ensaios (Figura 18) mostra que a presença de cloreto faz diminuir ligeiramente o pH. Tanto para o BDD como para o PbO₂ a variação global na solução com glucose, embora mínima, é mais acentuada do que na solução com carbonatos, provavelmente devido ao efeito tampão do carbonato.

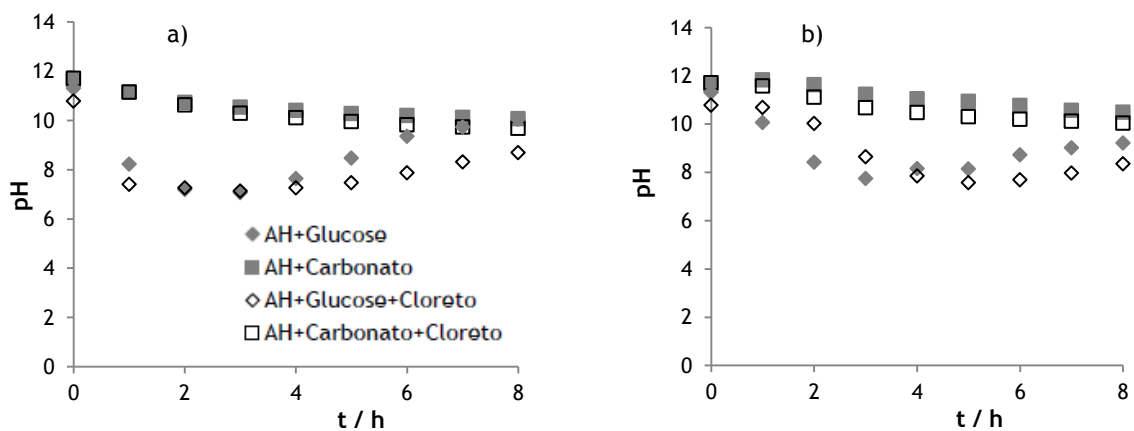


Figura 18 - Variação do pH ao longo do tempo, para os ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose), C (AH + Carbonato), D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizado com os elétrodos de BDD (a) e de PbO₂ (b).

Na tabela 6, apresentam-se as remoções de CQO, CT e CO, ao fim de 8 horas de ensaio, assim como o valor de pH da solução final e o consumo energético, para ambas amostras e materiais de eletrodo estudados. Como pode ser visto, a adição de cloretos faz aumentar a remoção de CQO e do CO nas amostras com carbonatos, para ambos elétrodos. A adição de cloretos também conduz a consumos energéticos mais baixos. Na maioria das condições testadas, o

BDD conduziu a remoções mais elevadas, inclusivamente de cloretos, e o PbO₂ a consumos energéticos mais baixos.

Tabela 6 - Quadro síntese dos resultados obtidos nos ensaios de oxidação eletroquímica das amostras A (AH + Glucose), C (AH + Carbonato), D (AH + Glucose + Cloreto) e E (AH + Carbonato + Cloreto), realizado com os eléctrodos de BDD e de PbO₂.

Amostra	A (AH + Glucose)		D (AH + Glucose + Cloreto)		C (AH + Carbonato)		E (AH + Carbonato + Cloreto)		
	BDD	PbO ₂	BDD	PbO ₂	BDD	PbO ₂	BDD	PbO ₂	
Remoção / %									
	CQO	92%	77%	98%	87%	51%	32%	99%	88%
	CT	83%	67%	79%	53%	7%	8%	8%	6%
	CO	92%	76%	95%	69%	50%	35%	81%	54%
	[Cl ⁻]	-	-	71%	60%	-	-	68%	50%
pH final		10,05	9,21	8,70	8,35	10,07	10,50	9,68	10,04
Consumo energético médio / W h (g _{CQO}) ⁻¹		64,3	78,8	41,2	39,1	171,8	164,3	82,6	55,3

De um modo geral, para a influência da adição de cloretos, observa-se que:

- Existe diferença de comportamento na remoção de CQO, relacionada com o tipo de carbono a ser oxidado: no caso da glucose, a sua facilidade de difusão torna desnecessária a introdução de oxidantes indirectos; para o caso do ácido húmico, devido ao seu reduzido coeficiente de difusão, é benéfica a presença de um oxidante indirecto, como as espécies ativas de cloro, formadas pela oxidação directa do cloreto.
- Na solução com glucose, a adição de cloretos tem um efeito negativo, o que pode ser explicado pela competição criada entre a oxidação pelas espécies cloradas e a oxidação pelos radicais hidroxilo, uma vez que os primeiros potenciam a oxidação dos compostos a compostos mais simples e não a sua mineralização completa.
- Podemos também constatar que o carbono total não sofre quase variação com a adição de cloretos, concluindo que os cloretos vão potenciar a conversão do carbono orgânico a inorgânico.
- Quanto à formação de cloratos, o eléctrodo de PbO₂ não apresentou diferenças quando se adicionaram cloretos, o que pode significar que se formaram compostos organoclorados ou que o Cl⁻ foi eliminado na forma de Cl₂ ou de outro composto volátil.

Capítulo 5

Conclusões

O trabalho aqui apresentado teve como objetivo estudar a influência do tipo de carbono, orgânico ou inorgânico, e dos íões cloreto no processo de oxidação de amostras de ácido húmico, usando dois materiais de ânodo distintos, o BDD e o PbO_2 .

Em primeiro lugar, foi realizado a caracterização do efluente. Foram feitos os cálculos necessários de modo a fixar o valor de carbono total e a criar soluções distintas com valores diferentes de carbono orgânico e inorgânico, e posteriormente com adição de cloretos.

Numa primeira parte, fez-se um estudo relativo à condutividade, utilizando duas soluções de ácido húmico e glucose, com valores diferentes de sulfato de sódio ($1,5$ e 30 g L^{-1}). Foi possível comprovar que a influência da condutividade na eficiência de remoção da carga orgânica é reduzida, pelo que se escolheu para prosseguir o trabalho a solução com menor quantidade de sulfato de sódio.

Em seguida, o estudo incidiu sobre a influência da natureza do carbono. Usando a solução de ácido húmico e glucose do estudo anterior que continha menor concentração de sulfato de sódio e outra solução contendo ácido húmico e carbonato, em que foi mantido o conteúdo total de carbono, realizaram-se os ensaios de eletrodegradação com os dois materiais de eletrodo em estudo. Quanto às remoções de CQO, CT e CO, verificou-se que a solução com glucose apresentou melhores resultados de remoção, sendo o eletrodo de BDD aquele que apresentou melhores resultados.

Por último, o estudo incidiu sobre a influência da adição de cloretos. Assim, as soluções do estudo anterior, ácido húmico e glucose e ácido húmico e carbonatos, foram preparadas com e sem cloretos, e realizaram-se os ensaios de eletrodegradação com os dois materiais de eletrodo. Para a solução com glucose as remoções de CQO, CT e CO não sofreram praticamente influência da adição de cloretos. Quanto à solução com carbonatos, a adição de cloretos fez aumentar as remoções daqueles parâmetros.

Por fim, podemos afirmar que embora o eletrodo de PbO_2 demonstre resultados muito bons em alguns parâmetros, o eletrodo de BDD continua a apresentar os melhores resultados.

Como perspectivas de trabalho futuro referem-se:

- Estudar a influência da adição de outros compostos (ex: azoto, orgânico e/ou amoniacal, sulfatos, fosfatos).
- Estudar outras condições operacionais, como densidades de corrente, agitação, tempo de ensaio, volume de amostra.

- Realizar ensaios à escala piloto.

Bibliografia:

Anglada, A.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84 (2009) 1747-1755.

Anglada, A.; Urtiaga, A.; Ortiz, I.; Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes, *Environmental Science and Technology* 43 (2009)(2) 2035-2040.

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

Bhalla, B.; Saini, M.S.; Jha, M.K.; Effect of age and seasonal variations on leachate characteristics of municipal solid waste landfill, *IRJET: International Journal of Research in Engineering and Technology*, eISSN: 2319-1163 | pISSN: 2321-7308, Volume 2 Issue: 08 (2013).

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

Ciríaco, L.; Anjo, C.; Correia, J.; Pacheco, M.J.; Lopes, A.; Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1464-1472. (cap 3).

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

Chiang, L.; Chang, J.; Wen, T.; Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water Research* 29 (2) (1995) 671-678 (cap 2).

Cho, S.P.; Hong, S.C.; Hong, S.; Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds, *Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 125- 133.

Cominellis, C.; Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1857-1862. (cap 2).

Cossu, R.; Polcaro, A.; Lavagnolo, M.; Mascia, M.; Palmas, S.; Renoldi, F.; Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes, *Environmental Science and Technology* 32 (1998) 3570-3573.

Deng, Y.; Englehardt, J.D.; Treatment of landfill leachate by the Fenton process, *Water Research* 40 (2006) 3683-3694.

Eaton, A.; Clesceri, L.; Rice, E.; Greenberg, A.; Franson, M.A.; Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, twenty-first ed., American Public Health Association, Washington, DC, 2005 (cap 3).

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

Feki, F.; Aloui, F.; Feki, M.; Sayadi, S.; Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor, *Chemosphere* 75 (2009) 256-260.

Fernandes, A.; Santos, D.; Pacheco, M.J.; Ciriaco, L.; Lopes, A.; *Appl. Catal. B: Environ.* 148-149 (2014) 288-294.

Fernandes, A.; Pacheco, M.J.; Ciriaco, L.; Lopes, A.; Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future, Elsevier, *Applied Catalysis B: Environmental*, volumes 176-177, October 2015, pages 183-200 (cap 2).

Foo, K.Y.; Hameed, B.H.; An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 54-60.

Fryda, M.; Herrmann, D.; Schäfer, L.; Klages, C.P.; Perret, A.; Haenni, W.; Comninellis, C.; Gandini, D.; Properties of diamond electrodes for wastewater treatment, *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 9(3) (1999) 229-240.

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

Im, J.H.; Woo, H.J.; Choi, M.W.; Han, K.B.; Kim, C.W.; Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system, *Water Res.* 35 (2001) 2403-2410.

Kjeldsen, P.; Barlaz, M.A.; Rooker, A.P.; Baun, A.; Ledin, A.; Christensen, T.H.; Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review, *Critical Reviews in Environment Science and Technology* 32 (2002) 297-336.

Koc-Jurczyk, J.; Jurczyk, L.; Contemporary Problems of Management and Environmental Protection, No. 9, 2011, Some Aspects of Environmental Impact of Waste Dumps, Chapter 2, The Influence of Waste Landfills on Ground and Water Environment.

Martínez-Huitle, C.A.; Ferro, S.; Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chemical Society Reviews* 35 (2006) 1324-1340.

Martínez-Huitle, C.A.; Brillas, E.; Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, Elsevier, *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (2009) 105-145 (cap 2).

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

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

Panizza, M.; Michaud, P.A.; Cerisola, G.; Comninellis, C.; Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 507 (2001) 206-214.

Panizza, M.; Cerisola, G.; Application of diamond electrodes to electrochemical processes, *Electrochimica Acta* 51(2) (2005) 191-199.

Panizza, M.; Martínez-Huitle, C.A.; Role of electrode materials for the anodic Oxidation of a real landfill leachate - comparison between Ti-Ru-Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode, Elsevier, *Chemosphere* 90 (2013) 1455-1460 (cap 2).

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

Sirés, I.; Brillas, E.; Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review, *Environment International* 40 (2012) 212-229.

Tatsi, A.A.; Zouboulis, I.; Matis, K.A.; Samaras, P.; Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates, *Chemosphere* 53 (2003) 737-744.

Turro, E.; Giannis, A.; Cossu, R.; Gidarakos, E.; Mantzavinos, D.; Katsaounis, A.; Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes, *Journal of Hazardous Materials* 190 (2011) 460-465.

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

Woisetschläger, D.; Humpl, B.; Koncar, M.; Siebenhofer, M.; *Water Sci. Technol.* 68 (2013) 1173-1179.

Zainol, N.A.; Aziz, H.A.; Yusoff, M.S.; Characterization of leachate from Kuala Sepetang and Kulim landfills: A comparative study, *Energy and Environment Research: Vol.2, N°2; 2012.*

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

Zhou, X.; Zheng, Y.; Zhou, J.; Zhou, S.; degradation kinetics of photoelectrocatalysis on landfill leachate using codoped TiO₂/Ti photoelectrodes, Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Nanomaterials*, article ID 810579 (2015).