

**Tratamento eletroquímico de um efluente
real de uma indústria têxtil
Estudo e otimização à escala laboratorial**

André Eugénio Rodrigues

(versão final após defesa)

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

Orientador: Prof.^a Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco
Coorientador: Prof.^a Doutora Ana Maria Carreira Lopes

julho de 2024

Declaração de Integridade

Eu, André Eugénio Rodrigues, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição m12986 de Química Industrial da Faculdade de Ciências, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o **Código de Integridades da Universidade da Beira Interior**.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referenciação de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 11/07/2024

André Rodrigues

Aos meus pais e à minha irmã

Agradecimentos

Agradeço à Universidade da Beira Interior, ao Departamento de Química e à unidade de investigação de acolhimento, a FibEnTech/UBI – Materiais Fibrosos e Tecnologias Ambientais pelas condições e ajuda necessárias que ao longo deste ano me permitiram realizar este trabalho.

Agradeço ao projeto GIATEX pelo financiamento de uma bolsa de investigação que permitiu que pudesse trabalhar na área da Eletroquímica Ambiental que tanta importância tem na minha vida, mas também no futuro do mundo.

À minha orientadora, Prof^a Doutora Maria de Lurdes Franco Ciríaco, que pela segunda vez aceitou o desafio de me auxiliar no meu percurso académico, por toda a orientação, disponibilidade, e conhecimento transmitido durante todos estes anos.

À minha coorientadora Prof^a Doutora Ana Maria Carreira Lopes e por estar sempre presente quando precisei, por todas as conversas de incentivo e por todos os momentos em que me transmitiu conhecimentos que tão importantes se tornaram. Estarei eternamente grato por nunca desistir de mim.

Aos meus colegas do laboratório de Eletroquímica Ambiental que me ajudaram quando precisei e que fizeram com que as intermináveis horas de espera parecessem minutos.

Ao César e à Inês por tantas vezes me chamarem a atenção porque me permitiu aprender. Obrigado por todos os risos e discordâncias. Sem vocês não teria sido possível.

Aos meus amigos que estiveram sempre disponíveis quando precisei de uma mão amiga, mesmo quando parecia não haver solução estavam lá para mim.

Aos meus irmãos da Desertuna. Obrigado por todas as alegrias que me deram ao longo deste percurso, por estarem lá nos meus piores momentos, por me ouvirem e indicarem-me muitas vezes o caminho. Que continuemos sempre juntos.

Por fim, à minha família e em especial aos meus pais e à minha irmã, por nunca terem desistido de mim, por me ajudarem a atravessar as dificuldades, os momentos de choro e tristeza e estarem comigo ao longo de todo o meu caminho. Sem vocês não estaria onde estou hoje.

A todos, muito obrigado.

Resumo

A contaminação de águas por compostos químicos orgânicos, provocada pelo homem, tem-se tornado uma questão cada vez mais crítica, uma vez que a água é um recurso essencial para a existência de vida humana. Um dos principais responsáveis pela poluição de águas são os efluentes industriais, uma vez que é necessária uma elevada quantidade de água para os processos industriais e após a sua utilização, é despejada em rios, lagos, bacias, mar, entre outros locais. Estes efluentes vêm contaminados e podem colocar em risco a saúde humana, pois possuem uma variedade de poluentes de águas residuais, por exemplo, metais e fluoretos, minerais de argila, corantes, metais pesados entre outros.

O objetivo deste trabalho consistiu em estudar a eficácia da utilização de um processo eletroquímico, neste caso a eletrocoagulação, utilizando elétrodos de ferro como ânodo e aço como cátodo, no tratamento de um efluente industrial real e otimizar as melhores condições para uma futura utilização deste processo numa indústria. Estudou-se ainda a combinação da eletrocoagulação com a oxidação anódica, utilizando como ânodo um elétrodo de diamante dopado com boro.

Primeiramente, começou-se por caracterizar o efluente em diversos parâmetros: carência química de oxigénio, carbono total, pH, teor em ferro, condutividade, turbidez, entre outros. Após essa caracterização, estudou-se as melhores condições para a melhor eficiência do processo de eletrocoagulação. As melhores condições para tratar um volume de 250 mL foram as seguintes: 2 V, 2 h, agitação a 100 rpm, efluente centrifugado no final do ensaio de eletrocoagulação com estas condições, foi possível atingir uma remoção de 68 % de carência química de oxigénio .

Infelizmente a eletrocoagulação não foi suficiente para tornar a concentração da carência química de oxigénio inferior ao limite legal de descarga, então colocou-se a opção de combinar o processo de eletrocoagulação com o processo de eletrooxidação, com duração de 2 h + 6 h, para uma intensidade de corrente aplicada de 0,1 A, agitação a 300 rpm, efluente centrifugado no final do ensaio combinado (eletrocoagulação seguido de eletrooxidação) foi possível obter uma remoção de CQO de 92 %, atingindo-se um valor inferior ao limite de descarga legal e com um custo energético de 49 Wh/g CQO removido.

Palavras-chave

Eletrooxidação; Eletrocoagulação; Ferro; Carência Química de Oxigênio; Efluente Têxtil; BDD

Abstract

Man-made contamination of water by organic chemical compounds has become an increasingly critical issue, since water is an essential resource for human life. One of the main contributors to water pollution is industrial effluents, since a large amount of water is required for their activity and after use, it is discharged into rivers, lakes, basins, the sea, among other places. These effluents are contaminated and can pose a risk to human health, as they contain a variety of wastewater pollutants, such as metals and fluorides, clay minerals, dyes, heavy metals, among others.

The aim of this work was to study the effectiveness of using an electrochemical process, in this case electrocoagulation, using iron electrode as anode and steel as cathode, to treat a real industrial effluent and to optimize the best conditions for future use of this process in an industry. The combination of electrocoagulation with anodic oxidation was also studied, using a boron-doped diamond electrode as the anode.

First, the effluent was characterized in terms of various parameters: chemical oxygen demand, total carbon, pH, iron content, conductivity, turbidity, among others. After this characterization, the best conditions for the best efficiency of the Electrocoagulation process were studied. The best conditions to treat 250 mL were as follows: 2 V, 2 h, agitation at 100 rpm, effluent centrifuged at the end of the EC test. With these conditions, it was possible to achieve 68 % of chemical oxygen demand removal.

Unfortunately, electrocoagulation wasn't enough to bring the concentration of chemical oxygen demand below the legal limit of discharge, so the option was taken of combining the electrocoagulation process with the electrooxidation process, lasting 2 h + 6 h, with an applied current intensity of 0,1 A, agitation at 300 rpm and effluent centrifuged at the end of the combined test, it was possible to achieve chemical oxygen demand removal of 92 %, which was below the legal discharge limit and at an energy cost of 49 Wh/g chemical oxygen demand removed.

Keywords

Electrooxidation; Electrocoagulation; Iron; Chemical Oxygen Demand; Textile Effluent; BDD

Índice

Lista de Figuras.....	xviii
Lista de Tabelas	xxi
Lista de Acrónimos	xxiii
Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Enquadramento geral	1
1.2 Objetivo do trabalho	1
1.3 Estrutura da dissertação.....	2
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Efluentes da Indústria Têxtil.....	3
2.2 Processos de tratamento de efluentes.....	4
2.2.1 Eletrocoagulação.....	6
2.2.1.1 Variáveis na eletrocoagulação.....	9
2.2.1.2 Aplicação da eletrocoagulação na indústria.....	13
2.2.2 Oxidação Eletroquímica.....	16
2.2.2.1 Variáveis na oxidação eletroquímica.....	19
2.2.2.2 Aplicação da oxidação eletroquímica na indústria.....	21
2.2.3 Diamante Dopado com Boro.....	24
Capítulo 3. Materiais e Métodos	26
3.1 Reagentes	26
3.2 Ensaios realizados.....	27
3.2.1 Ensaios de Eletrocoagulação	27
3.2.2 Ensaios de Eletrocoagulação + Eletrooxidação	29
3.3 Técnicas analíticas utilizadas para monitoramento do ensaio	30
3.3.1 Carência Química de Oxigénio	30
3.3.2 Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido e Azoto Total	32
3.3.3 Determinação da Carência Bioquímica de Oxigénio	33
3.3.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.....	33
3.3.5 Espectrofotometria de absorção no UV-Visível	35
Capítulo 4. Resultados e discussão	37
4.1 Caracterização do efluente.....	37

4.2 Ensaio de eletrocoagulação com os eletrodos de Ferro e Aço	38
4.2.1 Estudo da influência da diferença de potencial.....	38
4.2.2 Estudo da duração do processo.....	38
4.2.3 Estudo da utilização de agitação na EC e de centrifugação após o término da EC e determinação da turbidez.....	41
4.2.4 Monitorização e estudo da influência do pH	43
4.2.5 Monitorização da variação da condutividade	44
4.3 Ensaio de eletrocoagulação com os eletrodos de Alumínio e Aço ...	46
4.4 Ensaio combinados	47
4.4.1 Estudo da influência da corrente aplicada	47
4.4.2 Estudo da influência do pH inicial.....	51
Capítulo 5. Conclusões e perspectivas futuras	56
Referências Bibliográficas	58

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Principais métodos de tratamentos de efluentes industriais (adaptado de Kallawar & Bhanvase, 2024)

Figura 2.2 - Esquema do mecanismo de Eletrocoagulação (adaptado de Boinpally *et al.*, 2023)

Figura 2.3 - Tipos de emparelhamento dos elétrodos para EC (adaptado de Fernandes *et al.*, 2015)

Figura 2.4 - Esquema representativo de uma oxidação direta (a) e de uma oxidação indireta (b) (adaptado de Anglada *et al.*, 2009)

Figura 2.5 - Esquema mecanístico da oxidação anódica de compostos orgânicos com evolução simultânea de oxigênio em ânodos não ativos (reações (a), (e) e (f)) e em ânodos ativos (reações (a), (b), (c) e (d)). (a) Formação do radical hidroxilo, $M(\cdot OH)$; (b) Formação do óxido de metal superior, MO; (c) Conversão eletroquímica do composto orgânico, R, através do óxido de metal superior; d) Evolução do oxigênio por decomposição química do óxido de metal superior; e) Combustão eletroquímica do composto orgânico através de radicais hidroxilo; f) Evolução do oxigênio por oxidação eletroquímica de radicais hidroxilo; g) Produção de peróxido de hidrogênio através de radicais hidroxilo e h) Produção de ozono (adaptado de Brillas *et al.*, 2015)

Figura 3.1 - Elétrodos utilizando na EC com Fe-Aço (a e b) e com Al- aço (c e d)

Figura 3.2 - Fonte de alimentação (a) e placa de agitação (b) utilizadas na realização dos ensaios

Figura 3.3 - Cronograma dos ensaios combinados

Figura 3.4 - Reator térmico (a) e titulador automático (b) utilizados no procedimento de determinação da CQO

Figura 3.5 - Equipamento utilizado na análise de COT e TN

Figura 3.6 - Equipamento utilizado na análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Figura 3.7 - Equipamento utilizado na monitorização da concentração de Fe

Figura 4. 1 - Influência da diferença de potencial aplicada na eficácia do processo (1h)

Figura 4.2 - Influência da duração da EC e da centrifugação na eficácia do processo a 2 V, com agitação

Figura 4.3 - Consumo energético nos processos de EC a 2 V, com agitação e com diferentes durações e no final as amostras foram centrifugadas

Figura 4.4 - Variação da concentração de ferro em solução ao longo dos ensaios a 2 V com agitação e com diferentes durações

Figura 4.5 - Variação de CQO ao longo dos ensaios (2 V; 2 h) com diferentes condições

Figura 4.6 - Variação da turbidez em diferentes condições dos ensaios, inicial e após 2 h a 2 V

Figura 4.7 - Variação da concentração de ferro ao fim de um ensaio de 2 h e 2 V em duas condições distintas: com e sem agitação

Figura 4.8 - Variação de pH ao longo dos ensaios a 2 V

Figura 4.9 - Influência do pH inicial na remoção da CQO em diferentes condições (2 V; 1 h, com agitação)

Figura 4.10 - Variação de condutividade ao longo dos ensaios

Figura 4.11 - Remoção de CQO com os elétrodos Al-Aço com as condições 2 V e 2 h

Figura 4.12 - Remoção de CQO ao longo dos ensaios (EC+EO) com diferentes correntes aplicadas a pH inicial de 9,5

Figura 4.13 - Remoção de COT ao longo do processo de EO com diferentes correntes aplicadas a pH inicial de 9,5

Figura 4.14 - Consumos energéticos dos ensaios combinados (EC + EO) com diferentes correntes aplicadas a pH inicial de 9,5

Figura 4.15 - Concentração de Ferro no final de ensaios (EC+EO) com diferentes correntes aplicadas a pH inicial de 9,5

Figura 4.16 - Concentração de CBO_5 no final dos ensaios com diferentes correntes

Figura 4.17 - Índice de biodegradabilidade após EC e (EC+EO) a diferentes correntes aplicadas

Figura 4.18 - Remoção de CQO ao longo de ensaios (EC+EO), com diferentes pHs iniciais, $I=0,1$ A

Figura 4.19 - Remoção de COT ao longo das 6h de EO a diferentes pHs iniciais, $I=0,1$ A

Figura 4.20 - Variação de energia gasta ao longo dos ensaios combinados (EC + EO) com diversos pHs iniciais, $I=0,1$ A

Figura 4.21 - Concentração de ferro em solução para diferentes ensaios a pHs iniciais diferentes

Figura 4.22 - Concentração de CBO_5 no final dos ensaios com diferentes valores de pH à corrente de 0,1 A

Figura 4.23 - Índice de biodegradabilidade dos ensaios combinados (EC+EO) a diferentes pHs

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Aplicações do processo de EC na indústria têxtil

Tabela 2.2 - Aplicação do processo de EO na indústria têxtil

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados no trabalho

Tabela 3.2 - Características dos ensaios de eletrocoagulação

Tabela 3.3 - Variáveis dos ensaios combinados

Lista de Acrónimos

BDD	<i>Boron-doped Diamond</i> (Diamante Dopado com Boro)
CBO ₅	Carência Bioquímica de Oxigênio
CI	Carbono Inorgânico
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
CQO	Carência Química de Oxigênio
EAOPs	Electrochemical Advanced Oxidation Processes (Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada)
EC	Eletrocoagulação
EF	Eletro-Fenton
EO	Eletrooxidação
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
UV-Vis	Ultravioleta-visível

Capítulo 1. Introdução

1.1 Enquadramento geral

A contaminação de águas por compostos químicos orgânicos, provocada pelo homem, tem-se tornado uma questão cada vez mais crítica, uma vez que a água é um recurso essencial para a existência de vida humana. Diversos setores como o setor agrícola, industrial ou o setor habitacional são dependentes da existência de água. Consequentemente, o tratamento de águas residuais pode resolver a crise da água e fornecer à vida humana água potável segura (Bharti *et al.*, 2023).

Um dos principais responsáveis pela poluição de águas são os efluentes industriais, ou seja, despejos líquidos provenientes de indústrias. As indústrias têxteis são indústrias onde é necessária uma elevada quantidade de água para a sua atividade e alguns autores referem que $2,8 \times 10^6$ toneladas de contaminantes provenientes de indústrias têxteis são descarregados, por ano para os seus efluentes (Brillas *et al.*, 2015).

A remoção de poluentes presentes nos efluentes industriais utilizando abordagens químicas convencionais, como a adsorção, a oxidação-redução e a precipitação química, são processos dispendiosos. Estes processos requerem grandes quantidades de reagentes e resultam na produção de uma quantidade considerável de lamas tóxicas e poluentes secundários e os custos operacionais destes processos de tratamento são elevados para o tratamento de águas residuais complexas. Além disso, nos últimos anos, a preocupação com o tratamento dos metais tóxicos também levou à procura de processos de tratamento mais eficazes e economicamente viáveis, particularmente para a remoção dos metais pesados.

Estes problemas incentivaram muitos investigadores a investigar a utilização da eletrocoagulação (EC) no tratamento de vários efluentes industriais. Foi demonstrado que a eletrocoagulação é capaz de eliminar uma variedade de poluentes de águas residuais, por exemplo, metais e fluoretos, minerais de argila, carência química de oxigénio (CQO), cor, poluentes orgânicos, entre outros (Yadav *et al.*, 2012). Nem sempre a eletrocoagulação é suficiente para atingir os limites de descarga de poluentes, pelo que muitas vezes se usam métodos combinados como eletrocoagulação seguida de oxidação anódica (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

1.2 Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho consistiu em estudar a eficácia da utilização de um processo eletroquímico, neste caso a eletrocoagulação, no tratamento de um efluente industrial

real, proveniente de uma indústria têxtil e otimizar as melhores condições para uma futura utilização deste processo numa indústria. Estudou-se ainda a combinação da eletrocoagulação com a oxidação anódica, utilizando como ânodo um elétrodo de diamante dopado com boro (BDD).

A fim de atingir o objetivo proposto, vários conjuntos de ensaios eletroquímicos laboratoriais foram realizados, tendo-se, na eletrocoagulação, variado a corrente aplicada/potencial, tempo, agitação, utilizando elétrodos de Ferro ou Alumínio e Aço, ânodos e cátodo respetivamente. Para a oxidação anódica foram utilizados elétrodos de BDD e Aço. A escolha dos métodos de monitorização dos ensaios teve como objetivo o acompanhamento da degradação de compostos orgânicos, assim como de outros parâmetros.

1.3 Estrutura da dissertação

Esta dissertação é composta por cinco capítulos. Neste primeiro capítulo é feito o enquadramento do trabalho, e identificado o seu objetivo e a estratégia seguida para o alcançar.

No segundo capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica, onde se abordam diversos tópicos importantes para a compreensão da parte prática do trabalho, com o auxílio de publicações existentes em bases de dados científicas. Inicialmente é apresentada uma descrição e alguns dados relevantes sobre a indústria têxtil. De seguida são abordados os processos de eletrocoagulação e oxidação anódica. No fim deste capítulo encontra-se uma descrição sobre as propriedades do elétrodo de BDD, bastante utilizado atualmente em processos de oxidação eletroquímica e também utilizado neste trabalho.

No capítulo três, descrevem-se os materiais e métodos utilizados nos ensaios de degradação, onde são indicados os reagentes, o equipamento e as montagens utilizadas, e também as técnicas usadas para o controlo dos ensaios de eletrocoagulação e oxidação anódica.

No capítulo quatro, apresentam-se os resultados experimentais dos ensaios realizados, que são aqui comentados, tirando-se algumas conclusões.

Por último, no capítulo cinco, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho indicando-se algumas perspetivas de trabalho futuro.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

2.1 Efluentes da Indústria Têxtil

A indústria têxtil é uma das indústrias com maior consumo de água no mundo. Em 2015, o consumo anual de água a nível mundial, na indústria têxtil e do vestuário, foi estimado em cerca de 79 mil milhões de metros cúbicos, prevendo-se que, neste setor, surja um aumento de 50 % na utilização de água até 2030, sendo cerca de 80 % da água utilizada na indústria têxtil descarregada como água residual (WWF,2021).

As características dos efluentes gerados pela indústria têxtil dependem de diversas variáveis: tipo de tecido processado, processos industriais aplicados, tipo de equipamento utilizado e consumo de água.

Os efluentes têxteis são desafiantes devido à natureza complexa e frequentemente perigosa dos efluentes gerados pelos processos de fabrico de têxteis (Kallawar & Bhanvase, 2024; Sikarwar *et al.*, 2024; Pinto *et al.*, 2022).

Os tecidos são uma parte essencial do mundo moderno para fins de vestuário, mobiliário doméstico e indústria, sendo o processamento de fibras o centro da indústria têxtil. Uma fibra é trabalhada e submetida a tratamentos químicos variados até se formar o produto final pretendido. Os produtos químicos sob a forma de corantes, mordentes e aditivos são alguns exemplos de auxiliares que são utilizados durante o processo, o que resulta em efluentes fortemente carregados com sólidos dissolvidos, matéria orgânica, surfactantes, solventes, resina, amido, óleo ou enzimas (Sikarwar *et al.*, 2024; Roy *et al.*, 2023; Pinto *et al.*, 2022).

Outro grande problema da indústria é o consumo de água, uma vez que a maioria das operações, tais como engomagem, tingimento, branqueamento, mercerização, entre outros, consomem grandes quantidades de água, aumentando subseqüentemente a carga sobre as técnicas de tratamento. O aumento da quantidade de descargas de efluentes industriais nas massas de água tem vindo a aumentar a preocupação com os contaminantes emergentes, que afetam gravemente toda a biosfera. Os contaminantes emergentes são um conjunto de compostos complexos que englobam uma série de produtos químicos, incluindo fertilizantes, pesticidas, hormonas, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, dioxinas e substâncias fluoradas. Considerando o cenário das indústrias têxteis, estudos recentes revelam a presença de contaminantes, como agentes de branqueamento, surfactantes, nitratos, entre outros, nos efluentes de indústrias têxteis (Sikarwar *et al.*, 2024; Roy *et al.*, 2023).

Embora muitos destes produtos, à saída dos processos industriais, tenham uma concentração de partes por milhão, estes químicos continuam a ser prejudiciais para o ambiente e para a saúde humana.

Um efluente têxtil com tratamento deficiente, que entra num ecossistema, tem um efeito adverso no ecossistema (Kallawar & Bhanvase, 2024; Sikarwar *et al.*, 2024; Pinto *et al.*, 2022).

2.2 Processos de tratamento de efluentes

Existem diversos processos para tratar os efluentes têxteis para que prejudiquem o mínimo possível o ecossistema, estando os principais métodos de tratamento têxtil enumerados na Figura 2.1.

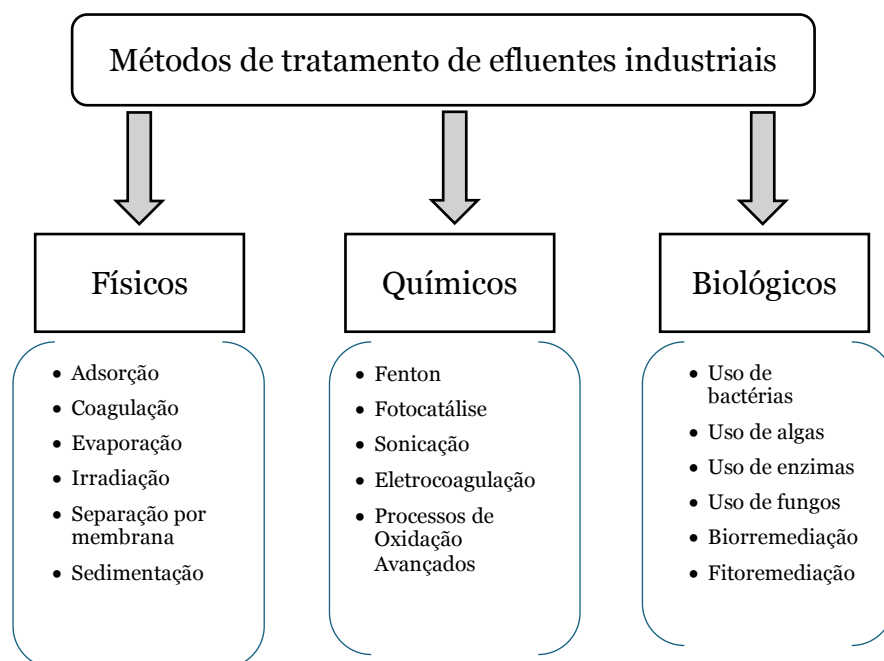


Figura 2.1 - Principais métodos de tratamentos de efluentes industriais (adaptado de Kallawar & Bhanvase, 2024)

Os métodos utilizados para o tratamento de efluentes têxteis são divididos em três categorias: processos físicos, processos químicos e processos biológicos. Alguns exemplos de processos são: adsorção, coagulação, separação por membranas, eletrocoagulação, precipitação, Eletro-Fenton (EF), sonicação, irradiação e fotocatalise, que no quotidiano estão a ser aplicados eficazmente no tratamento de efluentes têxteis (Kallawar & Bhanvase, 2024).

A escolha de um método de tratamento é influenciada por diversos fatores: resposta às necessidades da indústria cujos influentes se pretendem tratar, a facilidade de operação, a eficiência, o custo económico, o consumo de energia e o impacto ambiental.

Além disso, existe a possibilidade de ocorrer a formação de subprodutos que poderão ser mais tóxicos do que os compostos originais, sendo por isso essencial a análise dos produtos formados durante um processo de tratamento (Kallawar & Bhanvase, 2024). Alguns dos métodos mais utilizados são a adsorção, a filtração por membranas, a ozonização e a eletroquímica. No entanto, a regeneração do adsorvente no processo de adsorção, a incrustação da membrana durante a filtração por membranas, a formação de subprodutos tóxicos durante a ozonização, o elevado consumo de energia para os processos eletroquímicos, são algumas limitações que tornam estas tecnologias pouco viáveis para a sua utilização na indústria.

Os processos que têm sido mais utilizados e estudados são os tratamentos eletroquímicos. Estes processos têm cada vez mais demonstrado uma elevada eficiência na eliminação de poluentes persistentes. As tecnologias eletroquímicas apresentam várias vantagens, sendo a principal ser uma tecnologia limpa para o ambiente, uma vez que as principais espécies envolvidas no processo de oxidação são eletrões e agentes oxidantes produzidos na célula. Outras vantagens incluem a simplicidade dos equipamentos utilizados e a sua facilidade de operação, robustez, versatilidade e facilidade de automação. As tecnologias eletroquímicas mais estudadas para o tratamento de efluentes com elevada carga orgânica são a eletrocoagulação, o eletro-Fenton e a eletrooxidação (EO). Existem várias publicações que descrevem a aplicação destas tecnologias a vários efluentes industriais, assim como a lixiviados provenientes de aterros sanitários, como tratamento único ou combinado com outros métodos (Fernandes *et al.*, 2015).

O tratamento que será abordado ao longo desta dissertação será o eletroquímico e que foi aplicado ao longo deste trabalho a um efluente têxtil, sendo a eletrocoagulação combinada com a oxidação anódica.

Ao longo dos últimos anos, as indústrias têxteis têm evoluído no sentido da prevenção da poluição e da eliminação dos resíduos, nomeadamente em relação às descargas de efluentes, através do tratamento dos mesmos, recorrendo a técnicas enunciadas anteriormente. As características dos efluentes podem variar significativamente, por exemplo: o pH variar entre 2 e 13, a condutividade entre 0,1 e 120 mS cm⁻¹, a concentração de sólidos suspensos variar entre 5 e 9000 g L⁻¹, a turbidez entre 0-200 NTU e a CQO total entre 0,3 e 60000 g L⁻¹ (Vajnhandl & Valh, 2014).

Infelizmente, estes valores são na maior parte das indústrias, valores muito superiores aos limites legais para descarga impostos pelas autoridades responsáveis. Publicado no Diário da República (Decreto-Lei nº 236/98), os limites legais de alguns parâmetros, para os efluentes descarregados em recursos hídricos são:

- CQO – 150 mg L⁻¹ O₂

- Sólidos Suspensos Totais – 60 mg L⁻¹
- CBO₅ (20°C) – 40 mg L⁻¹
- pH – 6,0 - 9,0
- Al – 10 mg L⁻¹
- Fe total – 2,0 mg L⁻¹

Estes valores são importantes e devem ser respeitados, uma vez que são valores que se estiverem muito elevados, poderão provocar a escassez de água potável. Outro grave problema, é a baixa biodegradabilidade dos poluentes que são produzidos pelas indústrias têxteis. Devido à presença de compostos com estruturas aromáticas complexas e à sua origem sintética, como os corantes, estes apresentam uma elevada estabilidade química e baixa biodegradabilidade. Consequentemente, quando as águas residuais se juntam em ambientes aquáticos, não só absorvem e refletem a luz solar, diminuindo a transmitância da água e perturbando as atividades vitais dos organismos aquáticos, como também migram com a água para o solo e as águas subterrâneas, causando danos aos ecossistemas do solo e dos recursos hídricos. Além disso, estes poluentes acumulam-se na cadeia alimentar, constituindo uma ameaça significativa para a saúde dos seres humanos e de outros organismos (Yan *et al.*, 2024).

No geral, os tratamentos eletroquímicos permitem aumentar a biodegradabilidade, uma vez que degradam estes compostos mais facilmente do que os métodos mais convencionais (Yan *et al.*, 2024).

2.2.1 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação é um processo eletroquímico de remoção de sólidos em suspensão, metais pesados, óleos emulsionados e microrganismos presentes em meio aquoso. É uma combinação de técnicas como a eletroquímica, a coagulação e a flotação.

O princípio fundamental da EC é a “eletrólise” referindo-se à utilização de eletricidade para decompor compostos. Em 1820, Michael Faraday introduziu o conceito de eletrólise. O processo ocorre numa solução eletrolítica, permitindo a transferência de iões entre elétrodos. Na célula EC, os iões positivos dirigem-se para o cátodo e são reduzidos. Simultaneamente, os iões negativos deslocam-se em direção ao ânodo e são oxidados (Boinpally *et al.*, 2023).

Apesar da sua eficácia no tratamento de águas residuais, foi apenas a partir do século XX que este processo começou a ser mais eficaz, uma vez que no início o objetivo era minimizar o consumo de energia elétrica e aumentar o caudal de tratamento, sendo uma solução motivada pela economia. Com o avançar da tecnologia, a EC pode agora funcionar com correntes baixas e energias renováveis, recorrendo a células fotovoltaicas

solares, células de combustível e turbinas eólicas. A eletrocoagulação é considerada um processo amigável ao ambiente, uma vez que na maior parte dos efluentes reais não há necessidade de adição de reagentes químicos e apenas uma utilização mínima de materiais de eletrodos, geralmente ferro, mais usados devido à sua disponibilidade abundante no solo, à sua natureza pouco tóxica e ao baixo custo barato em comparação com outros metais (Boinpally *et al.*, 2023).

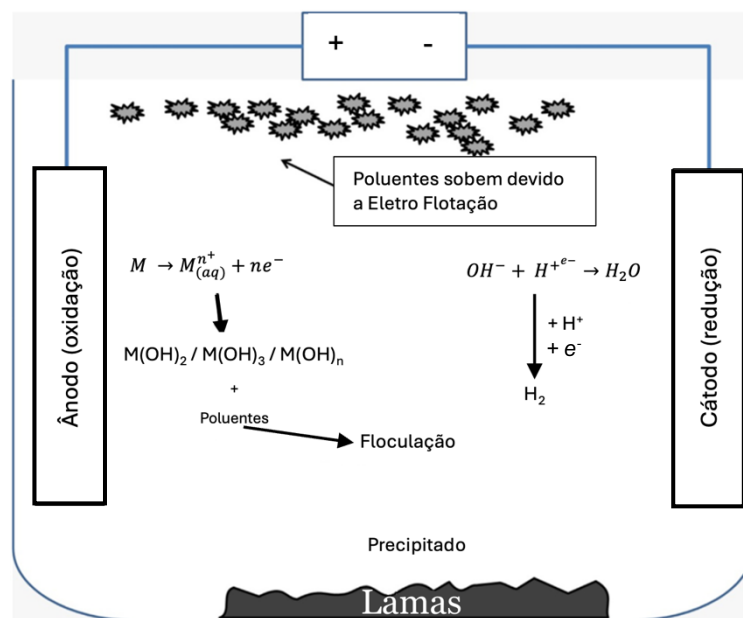


Figura 2.2 -Esquema do mecanismo de Eletrocoagulação (adaptado de Boinpally *et al.*, 2023)

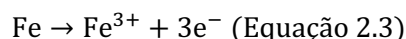
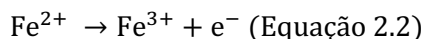
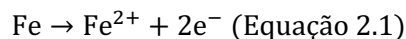
A montagem utilizada numa EC é constituída por uma célula eletrolítica com um cátodo e um ânodo consumível ligados a uma fonte externa de energia e imersos numa solução eletrolítica, como está esquematizado na Figura 2.2. Quando é induzida corrente na célula eletrolítica, o ânodo sofre oxidação e o metal oxida-se a íons metálicos, libertando elétrons. Apesar de o cátodo e o ânodo poderem ser do mesmo material, a oxidação ocorre exclusivamente no ânodo. Normalmente os dois materiais mais utilizados para a fabricação de ânodos consumíveis são o Alumínio e o Ferro (Boinpally *et al.*, 2023; Teglazda *et al.*, 2021).

Durante o processo, os íons metálicos são libertados do ânodo e o íon OH^{-} é gerado no cátodo por reações eletroquímicas. Os coagulantes gerados eletricamente (quantidade de íons libertados pelo ânodo) e o íon OH^{-} são transferidos para a solução e sofrem outras reações de hidrólise espontânea para formar várias espécies monoméricas e poliméricas, que se transformam em óxi/hidróxidos insolúveis. Os óxi/hidróxidos insolúveis têm grandes áreas de superfície e são benéficos para a rápida adsorção e aprisionamento de partículas suspensas, precipitados e contaminantes dissolvidos (Teglazda *et al.*, 2021).

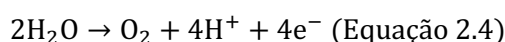
A eletrocoagulação com eletrodos de ferro pode ser descrita pelos seguintes passos:

(1) Geração eletroquímica dos cátions metálicos coagulantes e dos íons OH⁻

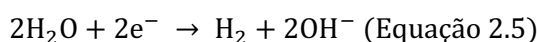
Neste primeiro ponto ocorrem as reações à superfície dos eletrodos. Na superfície do ânodo ocorre a oxidação do metal que origina a formação de cátions metálicos (Equações 2.1 a 2.3)



De seguida, ocorre a oxidação da água para gerar O₂ na solução eletrolítica (Equação 2.4)



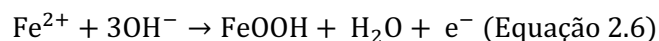
Do outro lado, no cátodo a água é reduzida a hidrogénio e a íons hidroxilo (Equação 2.5)



O hidrogénio gerado a partir da reação eletroquímica que ocorre no cátodo é bastante importante no movimento (transferência de massa) dos flocos metálicos gerados e na fase de remoção de poluentes para melhorar a eficiência da remoção, uma vez que é responsável pela subida para a superfície das águas residuais para que ocorra a separação (Tegladza *et al.*, 2021; Bharath *et al.*, 2018; Kobya *et al.*, 2011).

(2) Produção de flocos

Durante esta fase, os cátions metálicos libertados a partir das reações descritas acima, vão sofrer reações de precipitação com as espécies hidroxilo geradas no cátodo para formar óxi/hidróxidos metálicos (por exemplo, α-FeOOH (Equação 2.6), Fe(OH)₃, α-Fe₂O₃, etc.) resultando em compostos coagulados, designados por flocos (Tegladza *et al.*, 2021; Zazou *et al.*, 2019).

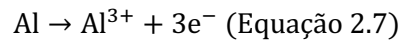


(3) Remoção de poluentes por adsorção

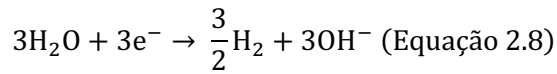
Por último, com base nos diferentes mecanismos de reação entre os poluentes e os flocos gerados, os contaminantes irão adsorver-se física ou quimicamente nos flocos.

A eletrocoagulação com eletrodos de alumínio pode ser descrita pelos seguintes passos (Kobya *et al.*, 2011):

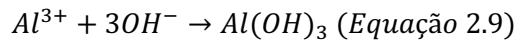
- Oxidação do metal na superfície do ânodo



- Libertação de hidrogénio no cátodo



- Produção dos flocos



Atualmente, os coagulantes gerados a partir de EC têm demonstrado capacidades de remoção extremamente eficazes de diversos poluentes, nomeadamente corantes, metais pesados e partículas de argila. A possibilidade de utilizar a EC para a remoção de microplásticos de águas residuais também foi recentemente relatada, um passo significativo na luta para mitigar a contaminação, cada vez maior, representada pelos resíduos de plástico (Tegladza *et al.*, 2021; Zazou *et al.*, 2019).

Existem algumas vantagens na utilização dos elétrodos de Fe em comparação com os de Al:

- São mais baratos e existe mais Fe disponível;
- São mais resistentes;
- Os flocos de Fe formados durante a EC são mais facilmente sedimentados do que os flocos de Al;
- Formação de óxidos e hidróxidos metálicos principalmente amorfos que têm excelentes propriedades de adsorção de espécies solúveis.

2.2.1.1 Variáveis na eletrocoagulação

Neste processo existem diversas variáveis às quais se deve estar atento para ser possível obter os melhores resultados possíveis. De seguida são descritas essas variáveis.

- Material e emparelhamento dos elétrodos

No processo de EC, os materiais dos elétrodos definem o tipo de reação eletroquímica que ocorrerá. Pode ser utilizada uma placa de Al ou Fe como ânodo e como cátodo um material condutor inerte, como o aço inoxidável, o titânio revestido com platina, entre outros. Em muitos casos, são utilizados materiais semelhantes para o ânodo e o cátodo. Um sistema EC pode incluir um ou vários pares ânodo-cátodo e pode ser ligado em modo monopolar ou bipolar (Fernandes *et al.*, 2015; Moneer & El Nemr, 2012).

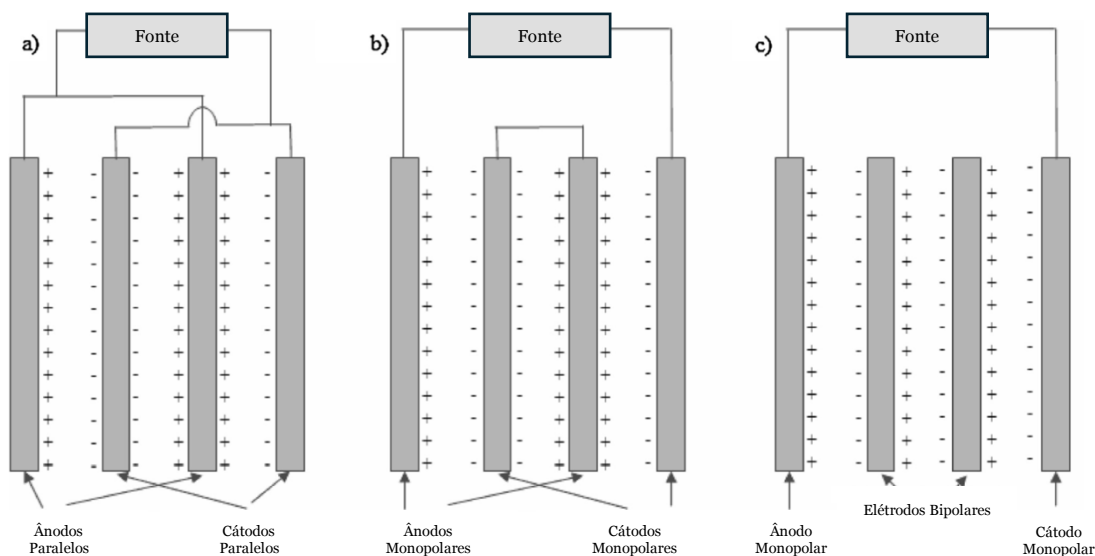


Figura 2.3 – Tipos de emparelhamento dos elétrodos para EC (adaptado de Fernandes *et al.*, 2015)

Muitos reatores contêm elétrodos de placa paralelos ou em série com ligação monopolar ou bipolar. O modo monopolar de ligação em paralelo é esquematizado na Figura 2.3 (a). Neste caso, a corrente é dividida entre todos os elétrodos, tendo em conta a resistência de cada um deles. É necessária uma baixa diferença de potencial em comparação com as ligações em série. No modo monopolar de ligações em série, cada par de elétrodos sacrificiais é ligado internamente um ao outro, como mostra a Figura 2.3 (b) (Fernandes *et al.*, 2015; Moneer & El Nemr, 2012).

No modo bipolar como é possível observar na Figura 2.3 (c), os elétrodos de sacrifício são colocados entre os dois elétrodos paralelos sem qualquer ligação elétrica. A disposição bipolar dos elétrodos tem uma configuração simples, pelo que a manutenção é muito reduzida. Assim que a corrente elétrica atravesse os elétrodos mais exteriores, as placas condutoras interiores ficam carregadas com a carga oposta em comparação com o lado paralelo da placa ao lado. No processo EC, os lados positivos dos elétrodos sofrem reações anódicas e os lados negativos sofrem reações catódicas durante a eletrólise (Bharath *et al.*, 2018; Moneer & El Nemr, 2012).

Outra variável que tem uma influência bastante importante no desempenho do processo é a distância entre os elétrodos e a área de superfície dos mesmos. Durante o processo de eletrólise, a solução mais próxima do cátodo torna-se concentrada devido ao movimento dos vários iões presentes. Durante a eletrólise, o espaço entre os elétrodos é parcialmente ocupado por gases, aumentando a resistência elétrica da solução. O espaçamento entre elétrodos é uma variável chave quando se pretende minimizar os custos do processo. Estão documentados numerosos testes para encontrar o espaçamento ótimo dos elétrodos para minimizar o valor económico do processo. Para isso acontecer, deve ser

utilizado um maior espaçamento entre os elétrodos para tratar efluentes com elevada condutividade, a uma densidade de corrente constante, e para efluentes de baixa condutividade, o espaçamento entre os elétrodos pode ser diminuído para poupar energia (Boinpally *et al.*, 2023; Moneer & El Nemr, 2012).

- pH

Outra variável existente neste processo é o pH. Foi observado a partir de estudos experimentais que o pH é um fator significativo que afeta o processo eletroquímico. O pH da solução flutua ao longo do tempo durante o processo de eletrocoagulação, e nota-se que nem todos os poluentes são eliminados da solução no mesmo pH; em vez disso, o pH final do efluente tem um impacto significativo na eficiência de remoção de poluentes. O ligeiro aumento do valor do pH ao longo do processo é associado à formação de íons hidroxilo produzidos no eléctrodo catódico durante o processo de EC.

Publicações científicas indicam que foram realizados diversos tratamentos de águas residuais do sector têxtil utilizando elétrodos de Fe com variados valores de pH inicial, entre 3 e 9. Estes testes tiveram uma eficiência de remoção de contaminantes de 90 %, no entanto concluiu-se que na maioria não houve correlação com o pH inicial. Apesar disso, em alguns estudos foi concluído que quanto mais ácido for o efluente mais rapidamente ele perde a cor, provavelmente devido à maior parte dos corantes têxteis sofrerem mais facilmente degradação em meio ácido (Bharti *et al.*, 2023; Boinpally *et al.*, 2023; Kobya *et al.*, 2011).

No caso da produção de flocos, ela depende do pH inicial das águas residuais, resultando também na geração de espécies intermediárias mono e poliméricas dos íons metálicos. Como resultado da coagulação e da transferência de massa dos flocos, é gerada uma camada precipitada de lama que prende partículas dissolvidas ou suspensas, sendo que essas camadas são mais facilmente separadas do restante efluente em meio básico (Bharti *et al.*, 2023; Boinpally *et al.*, 2023; Kobya *et al.*, 2011).

- Aplicação de intensidade de corrente e diferença de potencial

A corrente necessária para que ocorram os ensaios de eletrocoagulação poderá ser aplicada através de uma diferença de potencial entre os elétrodos ou por imposição de uma intensidade de corrente, variáveis interdependentes.

A aplicação de corrente é um parâmetro crítico no processo de EC, uma vez que influencia diversas variáveis importantes, nomeadamente: a taxa de produção de bolhas, a taxa de dose de coagulante, o tamanho dos flocos, a taxa de dissolução do ânodo, entre outros. Esta última, é maior com o aumento da corrente. Como consequência, a quantidade de

flocos de hidróxido metálico aumenta, aumentando a eficiência da remoção de poluentes. Um aumento de corrente acima da corrente ótima não afeta a eficácia da remoção de poluentes porque estarão disponíveis, quantidades adequadas de flocos de hidróxido metálico para a sedimentação de poluentes. No entanto, quanto maior a corrente aplicada, maior será o consumo específico de energia, ou seja, maior o gasto energético envolvido no processo. (Bharath *et al.*, 2018; Kobya *et al.*, 2016).

- Agitação e tempo do processo

Na maioria dos casos, a mistura é efetuada mecanicamente com dispositivos externos ou feita pelo próprio processo de EC. A velocidade de agitação é um parâmetro essencial nos procedimentos de EC porque melhora os processos cinéticos de transferência de massa ao aumentar a mobilidade dos íons na solução. O aumento da velocidade de agitação aumenta a taxa de colisão das partículas, bem como a libertação de íons metálicos e grupos hidróxido. A formação de hidróxidos metálicos e flocos é influenciada pela velocidade de mistura. Estudos mostraram que o uso da agitação aumenta o tempo necessário para iniciar, com uma taxa visível, a precipitação dos flocos formados no processo de EC e, conseqüentemente, os consumos de ferro e energia. Considerando isto, a mistura pode promover um meio de solução mais homogêneo que será muito mais eficiente para o contacto entre o contaminante e os coagulantes. Por outro lado, a mistura também pode causar uma perturbação na mobilização de íons e na quebra de flocos. Dependendo das condições experimentais aplicadas, a agitação moderada pode ser considerada uma vantagem no tratamento EC de efluentes como os lixiviados, apesar das desvantagens associadas aos custos adicionais que implica (Fernandes *et al.*, 2015; Khandegar & Saroha, 2013).

Devido ao aumento da mobilidade dos íons, os cientistas descobriram que a velocidade de agitação aumentava a eficácia da remoção de poluentes. Em alguns estudos verificou-se que no processo de EC com agitação atingiram-se os limites legais de descarga relativamente à CQO, enquanto sem agitação não foram cumpridas as normas de qualidade exigidas; por conseguinte, podemos concluir que a eficiência da EC com agitação produziu melhores resultados do que a EC sem qualquer agitação (Fernandes *et al.*, 2015; Khandegar & Saroha, 2013).

A eficiência deste processo depende também do tempo de eletrólise. A eficiência da remoção de poluentes aumenta com o aumento do tempo de eletrólise até um certo tempo. Mas além do tempo ótimo de eletrólise, a eficiência de remoção de poluentes torna-se constante e não aumenta com um aumento no tempo de eletrólise. Os hidróxidos metálicos são formados pela dissolução do ânodo. Para uma densidade de

corrente fixa, o número de hidróxidos metálicos gerados aumenta com o aumento do tempo de eletrólise. Para um tempo de eletrólise mais longo, há um aumento na geração de flocos, resultando num aumento na eficiência da remoção de poluentes. Para um tempo de eletrólise além do tempo ótimo de eletrólise, a eficiência de remoção de poluentes não aumenta, pois, um número suficiente de flocos estará disponível para a remoção da carga poluente que estará em concentração decrescente ao longo do tempo (Fernandes *et al.*, 2015; Khandegar & Saroha, 2013).

2.2.1.2 Aplicação da eletrocoagulação na indústria

Devido à sua eficiência na remoção de vários poluentes orgânicos e inorgânicos, a EC tem sido utilizada extensivamente em muitas indústrias. É amplamente utilizada para tratar vários efluentes industriais, incluindo águas residuais das indústrias de celulose, têxtil, automóvel, efluentes municipais, de tintas e de petróleo. Os detalhes sobre as condições experimentais para alcançar eficiências máximas de remoção ao tratar diferentes efluentes de águas residuais da indústria têxtil estão disponíveis na Tabela 2.1, onde se pode verificar para a maioria dos estudos uma elevada remoção da CQO.

Tabela 2.1 – Aplicações do processo de EC na indústria têxtil

Efluente	Condições Experimentais					Resultados			Observações	Referência bibliográfica
	Origem	pH	CQO (mg L ⁻¹)	Ânodo/ Cátodo	t(min)	Corrente / Potencial aplicado/ densidade de corrente	Remoção de CQO (%)	Remoção de cor (%)		
Indústria têxtil (Irão)	6,0	539	Al / Al	17	0,54 A	69	n.d.*	n.d.	-	Moazeni <i>et al.</i> , 2023
Indústria têxtil de algodão (Índia)	7,3	1680	Al / Fe	21	15 mA cm ⁻²	66	97	n.d.	Área elétrodos = 18 cm ² O ensaio foi efetuado com o auxílio de ultrassons com potência de 420 W	Rai <i>et al.</i> , 2023
Indústria Têxtil (Brasil)	7,9	690	Fe / Fe	42	90	49	92	n.d.	Foi adicionado 1 g/L de NaCl	De Maman <i>et al.</i> , 2022
Indústria têxtil (Tunísia)	9	404	Al / Al	36	4 V	63	99	0,4705 USD L ⁻¹	-	Gasmi <i>et al.</i> , 2022
Indústria “SITEX”	6,0	712,8	Fe / Fe	280	2 A	80 sem arejamento	n.d.	n.d.	-	Louchichi <i>et al.</i> , 2022
						97 com arejamento	n.d.			
Indústria de lã	6,5	1388	Al / Al	45	7,5 mA cm ⁻²	52	n.d.	n.d.	Redução Turbidez – 82 % A energia foi fornecida a partir de painéis fotovoltaicos.	Mohamad <i>et al.</i> , 2021
			Fe / Fe						Área elétrodos = 625 cm ²	
Indústria (Java Ocidental)	6,91	1683	Al / Al	30	18 V	92	84	n.d.	-	Sutanto <i>et al.</i> , 2021
Indústria têxtil (Marrocos)	8,7	325	Fe / Fe	60	20 mA cm ⁻²	44	100	3 kW (kgCQO) ⁻¹	Área elétrodos = 82,5 cm ²	Afanga <i>et al.</i> , 2020

Efluente	Condições Experimentais					Resultados			Observações	Referência bibliográfica
Origem	pH	CQO (mg L ⁻¹)	Ânodo/ Cátodo	t(min)	Corrente / Potencial aplicado/ densidade de corrente	Remoção de CQO (%)	Remoção de cor (%)	Consumo/ custo		
Indústria têxtil (China)	7,1	425	Fe / Aço	70	19 mA cm ⁻²	83	n.d.	n.d.	Área elétrodos =36,4 cm ² Adicionou-se 4,1 g L ⁻¹ de carvão ativado	Jing <i>et al.</i> , 2020
Indústria têxtil (Turquia)	5	280 - 295	Fe / Fe	120	25 mA cm ⁻²	19	95	1,5 USD L ⁻¹	-	Bener <i>et al.</i> , 2019
Indústria têxtil (EUA)	12	800	Al / Aço	10	8 mA cm ⁻²	59	85	n.d.	V= 200mL	Núñez <i>et al.</i> , 2019
Indústria têxtil (Turquia)	5,5	2000	Fe / Fe	80	45 A/m ²	60	n.d.	2,13\$/m ³	Área elétrodos = 660 cm ² O processo foi contínuo.	Koby <i>et al.</i> , 2016

n.d.* - não determinado

Algumas vantagens da aplicação da eletrocoagulação têm sido catalogadas, entre elas (Tarr, 2003):

- Elevada durabilidade do cátodo;
- Separação eficaz e rápida da matéria orgânica com eficiências de corrente próximas de 90 %;
- O controle do pH não é necessário, exceto para valores extremos;
- A quantidade de produtos químicos necessários é pequena;
- Os custos operacionais são muito mais baixos do que na maioria das tecnologias convencionais.

Em contrapartida, os principais desafios da eletrocoagulação são (Tarr, 2003):

- A evolução do H_2 pode ser um risco para a segurança e pode impedir que a matéria precipitada sedimente corretamente;
- A passivação do ânodo e a deposição de lamas nos elétrodos podem prejudicar o processo. A corrente alternada e a promoção de alta turbulência evitam este problema, aumentando assim o tempo de sobrevida do ânodo;
- As concentrações de íons de ferro e alumínio no efluente são bastante elevadas;
- Os custos de investimento são ainda relativamente elevados.

2.2.2 Oxidação Eletroquímica

Os métodos de tratamento avançados têm, por outro lado, sido cada vez mais populares nos últimos anos. Os processos avançados de oxidação eletroquímica (EAOPs) que são amplamente estudados para o tratamento de várias águas residuais são o eletro-Fenton, a fotocatalise, a oxidação anódica, etc. Insiste-se na necessidade de processos de tratamento avançados e inovadores que possam ser eficientes, ecológicos, versáteis e economicamente viáveis. A ideia fundamental destes processos é tirar partido das reações redox que ocorrem tanto no ânodo (por exemplo, oxidação de poluentes) como no cátodo (por exemplo, redução de metais pesados) para remover poluentes, que têm sido amplamente utilizados como solução de recuperação de metais pesados.

A oxidação eletroquímica é uma das tecnologias de tratamento avançado mais utilizadas na indústria têxtil, sendo a remoção rápida dos poluentes no tratamento e a poupança de tempo, bem como a elevada eficiência de remoção, as principais razões da sua popularidade.

Os EAOPs são métodos eficientes para a eliminação total ou parcial de compostos resistentes aos métodos de remoção mais tradicionais. Estes métodos são baseados em processos físico-químicos que produzem espécies oxidantes bastante fortes como o radical hidroxilo (HO^\cdot). As

espécies $O_2^{\cdot-}$ / HO_2^{\cdot} , H_2O_2 também são formadas e contribuem para o processo oxidação-redução contribuindo para a transformação do poluente que se pretende degradar.

Na sua generalidade, o processo de OE corresponde a uma ou mais semi-reações de oxidação num ânodo e outra(s) de redução num cátodo.

A oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos pode ser realizada por oxidação direta e indireta (Figura 2.4).

A oxidação direta, em que os poluentes trocam elétrons diretamente com a superfície do ânodo, não é muito eficaz na degradação dos compostos orgânicos, principalmente devido à desativação do eletrodo por formação de uma camada polimérica passivante na superfície do ânodo. No entanto, a oxidação direta pode promover a formação de poderosos agentes oxidantes utilizados nos processos de oxidação indireta. A oxidação indireta pode ocorrer na superfície do eletrodo por mediação de radicais hidroxilo formados continuamente durante a descarga de água e/ou na maior parte da solução por outros oxidantes poderosos gerados nos eletrodos, como o cloro ativo, o persulfato, etc (Fernandes *et al.*, 2015; Garcia-Segura *et al.*, 2018; Anglada *et al.*, 2009).

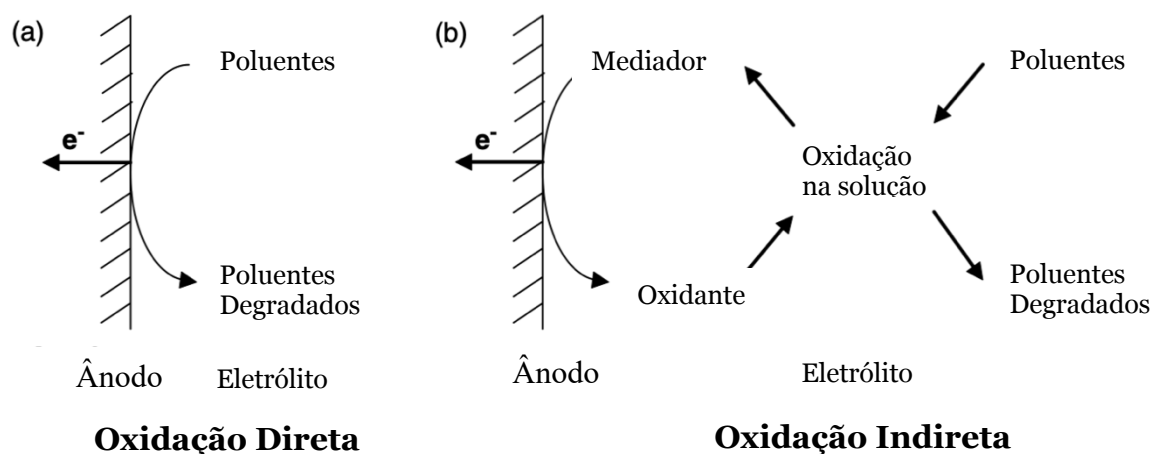
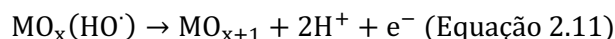
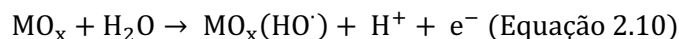


Figura 2.4 - Esquema representativo de uma oxidação direta (a) e de uma oxidação indireta (b) (adaptado de Anglada *et al.*, 2009)

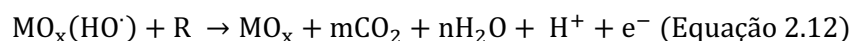
Neste trabalho, o mecanismo predominante foi a oxidação anódica indireta cujo mecanismo será descrito em seguida (Figura 2.5).

Cominellis propôs, em 1994 quando se publicou pela primeira vez sobre a EO, que a oxidação seletiva de orgânicos ocorre nos eletrodos apelidados óxidos superiores MO (oxigênio ativo adsorvido quimicamente). O processo inicia-se com a oxidação da água devido à formação de radicais hidroxilo que, considerando a existência de dois tipos de ânodos, ativos e não-ativos, ficam fracamente adsorvidos, dando origem ao complexo $MO_x(HO^{\cdot})$ (Equação 2.10) ou

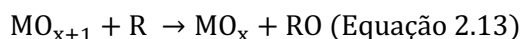
fortemente adsorvidos, com incorporação de mais um oxigênio na estrutura do óxido (Equação 2.11).



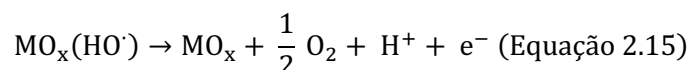
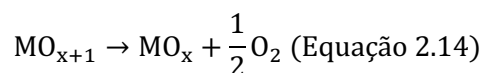
Em simultâneo, poderá ocorrer a reação do radical hidroxilo fracamente adsorvido, resultando na mineralização do composto orgânico (Equação 2.12)



Outra reação paralela que poderá ocorrer é a oxidação seletiva parcial do composto orgânico (R) com MO_{x+1} (Equação 2.13):



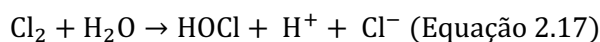
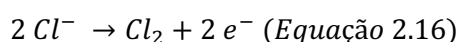
Ambas as formas de matéria orgânica descritas anteriormente produzem oxigênio molecular, através das seguintes reações (Equações 2.14 e 2.15):



Em soluções com cloretos, nos processos de oxidação indireta, são os iões cloreto/hipoclorito que são responsáveis pela oxidação dos compostos presentes na solução. Estes agentes mediadores são produzidos pela oxidação do cloreto no ânodo. Quando a solução contém cloretos, um processo de oxidação direta ocorre no ânodo e gera gás cloro, ácido hipocloroso ou iões hipoclorito. Estes iões apresentam uma elevada reatividade e oxidam os poluentes.

Quanto maior a concentração de compostos que contenham cloro, como é o caso dos efluentes têxteis, mais fácil é atingir as ótimas condições para produzir cloro electroquimicamente, o que poderá indicar que esta será uma técnica bastante eficaz no tratamento deste tipo de efluentes (Yakameran *et al.*, 2023).

O mecanismo responsável pela produção dos iões de hipoclorito é o seguinte:



No entanto, este modelo foi modificado parcialmente após a utilização de eletrodos de diamante, como o BDD. Então, a alteração de comportamento dos ânodos na EO foi explicada considerando dois casos distintos no modelo apresentado por Comninellis, os chamados "ânodos ativos" (Pt, IrO₂ e RuO₂) e "não ativos" (PbO₂, SnO₂ e BDD) (Brillas *et al.*, 2015). Nos ânodos ativos que possuem baixos sobrepotenciais de O₂, o "oxigênio ativo" adsorvido quimicamente é o principal oxidante, enquanto nos ânodos não ativos com elevados sobrepotenciais de O₂, ocorre a combustão eletroquímica, uma vez que os compostos orgânicos são mineralizados em CO₂ sob a ação de radicais OH[·] (Brillas *et al.*, 2015).

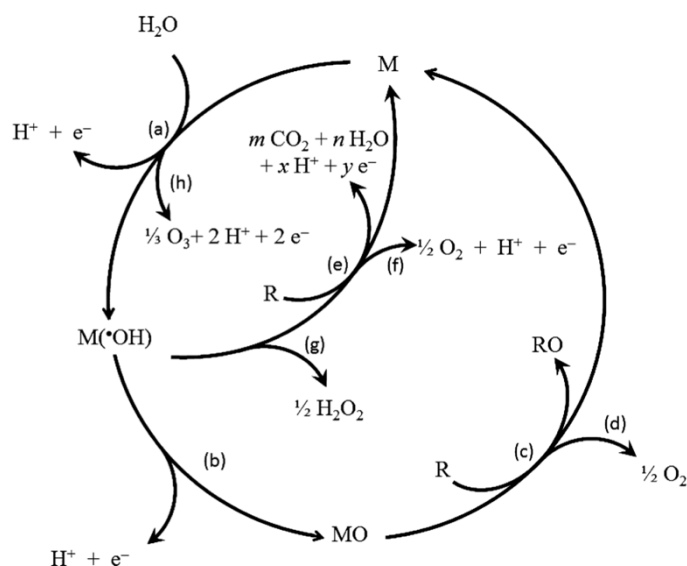


Figura 2.5 -Esquema mecanístico da oxidação anódica de compostos orgânicos com evolução simultânea de oxigênio em ânodos não ativos (reações (a), (e) e (f)) e em ânodos ativos (reações (a), (b), (c) e (d)). (a) Formação do radical hidroxilo, M(•OH); (b) Formação do óxido de metal superior, MO; (c) Conversão eletroquímica do composto orgânico, R, através do óxido de metal superior; (d) Evolução do oxigênio por decomposição química do óxido de metal superior; (e) Combustão eletroquímica do composto orgânico através de radicais hidroxilo; (f) Evolução do oxigênio por oxidação eletroquímica de radicais hidroxilo; (g) Produção de peróxido de hidrogênio através de radicais hidroxilo e (h) Produção de ozono (adaptado de Brillas *et al.*, 2015)

2.2.2.1 Variáveis na oxidação eletroquímica

Neste processo existem diversas variáveis às quais se deve estar atento para ser possível obter os melhores resultados possíveis. De seguida são descritas essas variáveis.

- Material dos eletrodos

Têm sido publicados diversos artigos onde estão contemplados ensaios, onde utilizam variados tipos de eletrodos para o tratamento de efluentes por oxidação eletroquímica. Os materiais tradicionalmente utilizados neste tratamento de águas residuais incluem o dióxido de chumbo, óxidos de titânio, óxidos de rutênio, eletrodos de platina, grafite e eletrodos de diamante

dopado com boro, sendo este último o mais utilizado (Al-Tameemi *et al.*, 2024; Särkkä *et al.*, 2015).

- Densidade de corrente

Sobre esta variável, diversos autores publicaram estudos sobre a sua importância uma vez que quanto maior a densidade imposta na fonte, mais rapidamente são degradados os compostos, mas a eficiência da mesma poderá não ser a ótima. De maneira a evitar custos elevados, deve-se escolher a densidade de corrente a aplicar que conduza a um maior benefício: maior remoção de poluentes/menor consumo energético e conseqüentemente menor custo (Al-Tameemi *et al.*, 2024).

- pH

Numerosos investigadores avaliaram o impacto do pH inicial da solução na taxa de remoção de poluentes. Todos os autores sublinharam o papel crucial do pH inicial na degradação eletrocatalítica de compostos orgânicos através do processo de oxidação anódica (Al-Tameemi *et al.*, 2024).

- Eletrólito de suporte

Neste processo são utilizados vários tipos de eletrólitos, tais como NaCl, KCl, NaClO₄, Na₂CO₃, Na₂SO₄ e NaNO₃. Estes são importantes na remoção de CQO, uma vez que a remoção de CQO aumenta à medida que a concentração do eletrólito suportado aumenta até um valor ótimo, ou seja, um valor para além do qual a concentração do eletrólito já não influencia (Al-Tameemi *et al.*, 2024).

- Condutividade

O processo de eletrooxidação é muito dependente do efluente, pois este necessita possuir uma elevada condutividade. Se isto acontecer, a EO pode ser realizada sem a adição de eletrólitos. A presença de cloreto em efluentes tratados electroquimicamente, impulsiona a produção de cloro ativo juntamente com espécies reativas de oxigénio, sendo por sua vez estas responsáveis pela eficiência da remoção de CQO e a cinética de remoção de cor. Embora a presença de cloretos nos têxteis aumente a condutividade efluente (permitindo utilizar uma diferença de potencial menor), também aumenta a concentração de iões hipoclorito (Garcia-Segura, 2018).

2.2.2.2 Aplicação da oxidação eletroquímica na indústria

Os processos eletroquímicos têm vindo a demonstrar ser tecnologias poderosas e uma boa aposta para a degradação de diferentes poluentes existentes em efluentes têxteis. Analisando diversos resultados obtidos, o processo de EO tem sido cada vez mais aplicado em tratamentos de efluentes para ajudar a evitar os seus potenciais impactos adversos no ambiente e na saúde pública que estes efluentes podem provocar. Algumas dessas aplicações estão presentes na Tabela 2.2, verificando-se que conduzem não só a elevadas remoções da CQO como também de carbono orgânico total (COT) (Garcia-Segura, 2018).

Tabela 2.2- Aplicação do processo de EO na indústria têxtil

Efluente			Condições experimentais			Resultados			Observações	Referência bibliográfica
Origem	pH	CQO (mg L ⁻¹)	Ânodo / Cátodo	Densidade corrente (mA cm ⁻²)	t (min)	Remoção de CQO e/ou COT (%)	Remoção de cor (%)	Consumo energético		
Indústria Aydin (Tailândia)	7,7	280	Grafite / Grafite	11	40	57	100	285 kW (m ³) ⁻¹	-	Gümüş, 2023
Fábrica Corlu (Turquia)	4	1436	BDD / Fe	80	300	75 (COT - 48)	93	n.d.*	EC ₅₀ inicial = 8,72	Okur <i>et al.</i> , 2022
			Ti /RuO ₂ - IrO ₂ / Fe			62 (COT - 41)	88			
Fábrica de lã	4,68	4600	Si /BDD / Aço	60	600	96 % (COT - 96 %)	100%	n.d.	Toxicidade reduziu de 30 TU para 5 TU O efluente tratado foi reutilizado em novo banho de tingimento, com reaproveitamento de sais.	Pinto <i>et al.</i> , 2022a
Fábrica de lã	6,1	308	Si /BDD / Aço	60	180	50	100	346 Wh gcqo ⁻¹	-	Pinto <i>et al.</i> , 2022b
					360	75		446 Wh gcqo ⁻¹		
Indústria Têxtil (Tunísia)	7,2	240	Pt / Aço	250	120	90	n.d.	n.d.	[Al ₂ (SO ₄) ₃] adicionado = 80 mg/L	Bouznif & Bail 2021
Indústria Têxtil (Índia)	10	1159	Ti /RuO ₂ / Al	16	124	86	95	0,012 kWh	A = 10 × 8,5 cm ²	Kaur <i>et al.</i> , 2018
Indústria Têxtil (Tunísia)	7,4	1538	BDD / Aço	40	360	48	100 após 60 min	865 kWh kg _{CQO} ⁻¹	-	Abdessamad <i>et al.</i> , 2015
Indústria Têxtil	12,4	1018	BDD / Ti	60	720	12,6 (sem adição de eletrólito)	21	n.d.	Condutividade - 5,90 mS cm ⁻¹	Sales Solano <i>et al.</i> , 2013

Efluente			Condições experimentais			Resultados			Observações	Referência bibliográfica
Origem	pH	CQO (mg L ⁻¹)	Ânodo / Cátodo	Densidade corrente (mA cm ⁻²)	t (min)	Remoção de CQO e/ou COT (%)	Remoção de cor (%)	Consumo energético		
(Brasil)						100 (com adição de Na ₂ SO ₄ , 10 g L ⁻¹)	100			
						100 após 300 min (com adição de NaCl, 10 g L ⁻¹)	100 em menos de 10h			

n.d.* - não determinado

A oxidação eletroquímica oferece várias vantagens para a prevenção e resolução de problemas de poluição. A vantagem inerente é a sua compatibilidade ambiental, uma vez que não é necessária adição de produtos químicos. Do mesmo modo, a oxidação eletroquímica caracteriza-se geralmente pela simplicidade do equipamento, pela facilidade de funcionamento e pelo curto tempo de retenção. Outras vantagens incluem:

- A reação pode ser facilmente interrompida em segundos através de um corte de energia e pode também ser reiniciada rapidamente após um problema de funcionamento;
- Estes processos podem lidar com muitos poluentes e tratar quantidades de microlitros a milhões de litros;
- Os processos eletroquímicos têm frequentemente requisitos de temperatura e pressão mais baixos do que os dos processos equivalentes não eletroquímicos;
- As variáveis elétricas utilizadas nos processos eletroquímicos são particularmente adequadas para facilitar a aquisição de dados, a automatização e o controlo dos processos.

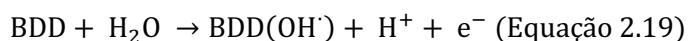
A principal desvantagem deste processo é ter um elevado custo de funcionamento devido ao elevado consumo de energia, situação que poderá vir a ser colmatada pelo recurso a energias renováveis. Além disso, há que ter em conta o potencial de formação de compostos orgânicos clorados durante a oxidação indireta pelo cloro ativo. Além disso, para aplicar esta tecnologia, o efluente tem de ter uma condutividade alta. Infelizmente, isso não acontece em todos os casos e pode ser necessária a adição de um eletrólito. Além disso, pode ocorrer colmatção do eléctrodo devido à deposição de material na superfície do eléctrodo (Anglada *et al.*, 2009).

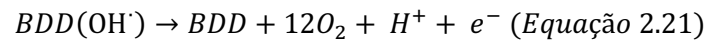
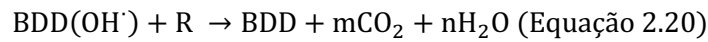
2.2.3 Diamante Dopado com Boro

Nos últimos anos, muitos grupos de investigação têm publicado que os ânodos de BDD permitem mineralizações completas até perto de 100 % da eficiência.

Este eléctrodo tem uma série de propriedades únicas, incluindo uma superfície inerte com baixas propriedades de adsorção, notável estabilidade à corrosão, mesmo em meios fortemente ácidos, uma forte tendência para resistir à desativação e uma capacidade de oxidação robusta.

O mecanismo de degradação de substâncias orgânicas com o auxílio de eléctrodos de BDD através da intermediação de radicais hidroxilo gerados a partir do ânodo, é apresentado nas Equações 2.19 e 2.20 (Abdelhay *et al.*, 2021):





O eletrodo de BDD dá bons resultados, especialmente no tratamento de corantes em águas residuais. Estudos também mostraram que quando o NaCl é usado como eletrólito, foi observada uma diminuição na eficiência de remoção, o que reduz a eficiência do BDD em águas residuais contendo alto teor em NaCl. Apesar da elevada eficiência dos eletrodos BDD, o seu elevado preço limita em grande medida a sua utilização industrial (Okur *et al.*, 2022).

A utilização de diferentes eletrólitos suporte na presença do eletrodo de BDD leva à geração de diferentes oxidantes que reagem com os compostos orgânicos, como radicais do ião sulfato, do ião carbonato e do ião fosfato (Carolina Espinoza *et al.*, 2021).

Os peróxidos formados são instáveis e a sua decomposição leva frequentemente à formação de novos intermediários com número de carbonos menor. Isto continuará até que todo o composto orgânico tenha sido transformado em CO₂ e H₂O (Alfaro *et al.*, 2006).

No entanto, apesar da sua eficiência na oxidação de compostos orgânicos tanto em efluentes sintéticos como em reais, os eletrodos de BDD ainda têm alguns problemas, como o dimensionamento limitado para grandes aplicações industriais, devido ao seu custo elevado e pouca disponibilidade em tamanhos maiores do que à escala laboratorial (Clematis & Panizza, 2021).

Capítulo 3. Materiais e Métodos

Neste terceiro capítulo, irão ser apresentados os reagentes necessários, os diversos procedimentos e equipamentos utilizados na realização deste trabalho.

3.1 Reagentes

Na Tabela 3.1 encontram-se os diversos reagentes utilizados na realização dos ensaios de eletrocoagulação e eletrooxidação, assim como os necessários para analisar a evolução de diversos parâmetros de monitorização ao longo dos ensaios.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados no trabalho

Técnica analítica	Reagente	Fórmula Química	Massa Molecular (g/mol)	Grau de pureza (%)	Marca
UV-Vis	Acetato de sódio	NaO_2CCH_3	82,03	97	Panreac
	1.10-Fenantrolina monohidratada	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	198,22	> 99,5	Chem-Lab
	Ácido Acético	CH_3COOH	60,05	99,8	Fluka
	Ácido Clorídrico	HCl	36,46	35,0	Merck
	Ácido Ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	172,12	99,7	Analar
CQO	Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	98,08	95-97	Sigma-Aldrich
	Sulfato de prata	Ag_2SO_4	311,80	99	PanReac Applichem
	Sulfato de Mercúrio	HgSO_4	497,24	99	PanReac Applichem
	Dicromato de Potássio	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,18	99	PanReac Applichem
	Sulfato Ferroso Amoniacal	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	392,14	99	Fluka
	1.10-Fenantrolina monohidratada	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	198,22	> 99,5	Chem-Lab
	Sulfato de Ferro (II) heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,05	99,5	WWR Chemicals
COT	Ácido Ortofosfórico	H_3PO_4	97,99	85-90	Fluka
HPLC	Ácido Ftálico	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	166,13	≥ 99	Merck
	Tris-(hidroximetil)aminometano	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$	121,14	$\geq 99,7$	Sigma-Aldrich

Técnica analítica	Reagente	Fórmula Química	Massa Molecular (g/mol)	Grau de pureza (%)	Marca
	Ácido piridina-2,6-dicarboxílico	C ₇ H ₅ NO ₄	167,12	-	Sigma-Aldrich Fluka
	Ácido tartárico	C ₄ H ₆ O ₆	150,09	≥ 99	Merck
	Ácido bórico	H ₃ BO ₃	61,83	100,1	Fisher Chemical UK
CBO	Fosfato de Sódio Heptahidratado	NaH ₂ PO ₄ •7H ₂ O	137,99	99	Merck
	Hidróxido de potássio	KOH	56,10	85	Merck
	Cloreto de amónio	NH ₄ Cl	53,50	99,8	José Manuel Gomes dos Santos
	Cloreto de cálcio	CaCl ₂	110,99	95	Merck
	Sulfato de magnésio heptahidratado	MgSO ₄ •7H ₂ O	120,36	99,5	Merck
	Hidróxido de Sódio	NaOH	40,00	99	José Manuel Gomes dos Santos
	Polyseed	-	-	-	Interlab
	Inibidor de Nitrificação B	-	-	-	Lovibond

O efluente utilizado ao longo deste trabalho foi um efluente industrial real proveniente de uma indústria têxtil localizada no norte de Portugal e que se manteve refrigerado à temperatura de aproximadamente 3°C.

3.2 Ensaios realizados

3.2.1 Ensaios de Eletrocoagulação

Os materiais de elétrodos utilizados nos ensaios de eletrocoagulação foram Ferro e Alumínio como ânodos e Aço com cátodo. Nos ensaios com o ânodo de Ferro, o ânodo tinha uma área geométrica mergulhada de 22,5 cm² (cada lado) e o cátodo tinha 30 cm² (cada lado). Os elétrodos estavam colocados paralelamente à distância de 1 cm. O ânodo de Ferro está representado na Figura. 3.1 a) e o aço na Figura 3.1 b). No caso dos ensaios

com o eletrodo de alumínio, a área geométrica dos eletrodos mergulhada foi de 15 cm². Na Figura 3.1 c) está representado o ânodo de alumínio e na Figura 3.1 d) está representado o cátodo de aço utilizado nos ensaios com alumínio. Usou-se um volume de efluente de 250 mL em todos os ensaios.

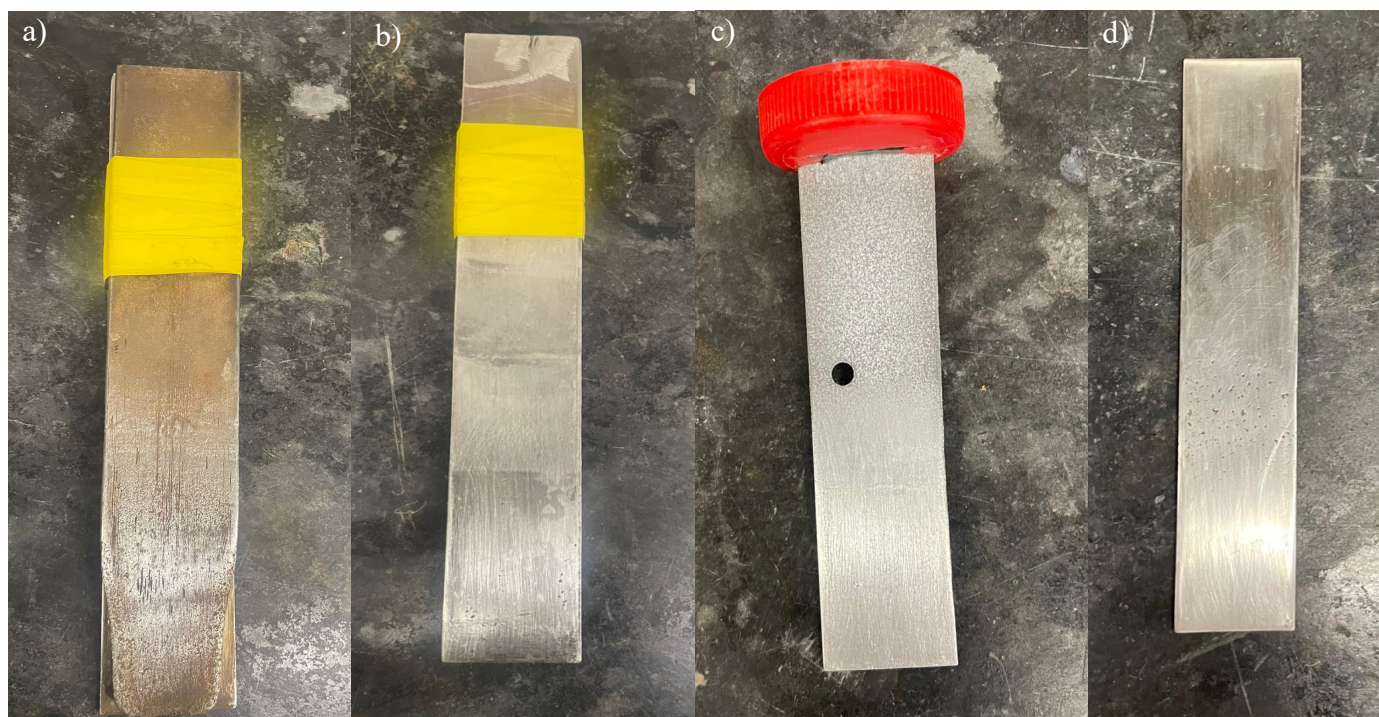


Figura 3.1 – Eletrodos utilizados na EC com Fe-Aço (a e b) e com Al- aço (c e d)

A fonte de alimentação utilizada nos ensaios foi uma fonte GW, Lab DC, modelo GPS-3030D (0-30 V, 0-3 A), apresentada na Figura 3.2 a). Foi também utilizada uma placa de agitação de marca Heidolph, modelo MR 2002, com capacidade de agitação até 1500 rpm retratada na Figura 3.2 b).

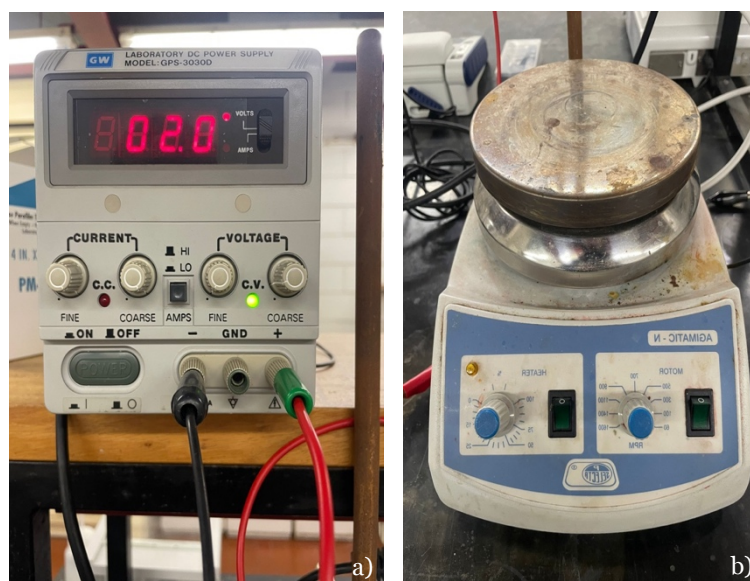


Figura 3.2 – Fonte de alimentação (a) e placa de agitação (b) utilizadas na realização dos ensaios

Na tabela 3.2 encontram-se compilados os ensaios de eletrocoagulação realizados e as respectivas condições experimentais utilizadas.

Tabela 3.2 - Características dos ensaios de eletrocoagulação

Nº de Ensaio	Ânodo / Cátodo	Diferença de potencial (V)	Agitação (RPM)	Tempo (Min)	pH
1	Fe / Aço	1	-	240	7,81
2	Fe / Aço	2	-	240	10,35
3	Fe / Aço	2	-	120	7,91
4	Fe / Aço	2	-	90	7,91
5	Fe / Aço	2	-	60	7,93
6	Fe / Aço	2	100	60	7,81
7	Fe / Aço	2	100	120	8,07
8	Al / Aço	2	■	120	9,40
9	Al / Aço	2	■	180	9,40
10	Fe / Aço	3	100	60	9,49
11	Fe / Aço	2	100	60	10,05
12	Fe / Aço	2	100	60	7,35
13	Fe / Aço	2	100	60	5,20

Realizaram-se ensaios ao pH natural do efluente (aproximadamente 8) e a outros valores de pH, adicionando os reagentes HCl ou NaOH, de modo a concluir sobre a influência do pH na eficácia do processo de EC.

Foram retiradas alíquotas de 5 mL, para realizar a monitorização dos ensaios. Essas alíquotas foram retiradas ao fim de 60 e 90 minutos. No final de cada ensaio foi retirada uma parte da amostra e colocada num tubo de ensaio a depositar, enquanto a restante amostra foi centrifugada durante 5 minutos a 5000 rpm. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

3.2.2 Ensaios de Eletrocoagulação + Eletrooxidação

Estudou-se a eficácia de um processo combinado: eletrocoagulação seguido de um processo de eletrooxidação, de modo a otimizar as remoções dos vários parâmetros avaliados neste estudo (CQO, COT, TN, ...) e também concluir quais as condições

experimentais mais viáveis para aplicação industrial futura (maiores remoções de carga orgânica, menor consumo energético e menor produção de ferro em solução).

Os ensaios seguiram o cronograma da Figura 3.3.

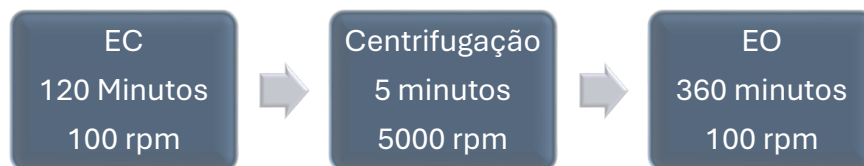


Figura 3.3 - Cronograma dos ensaios combinados

Na tabela 3.3, estão descritas as variáveis dos ensaios realizados.

Tabela 3.3 - Variáveis dos ensaios combinados

Nº de Ensaio	Diferença de potencial aplicada na EC (V)	Intensidade aplicada na EO (A)	pH inicial
1	2	0,1	9,46
2	2	0,2	9,37
3	2	0,3	9,21

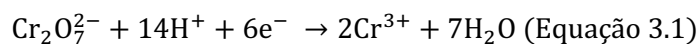
A montagem utilizada na EC foi a mesma descrita anteriormente. Partiu-se do mesmo volume inicial para a EC, tendo usado um volume de 200 mL para o ensaio seguinte de EO. Utilizou-se os mesmos equipamentos para a EO, alterando apenas os eletrodos, passando a ser um eletrodo de BDD (com uma área mergulhada de 10 cm², no ânodo) e um eletrodo de aço (com uma área mergulhada de 10 cm², no cátodo). Os ensaios tiveram a duração de 8 h, divididas em 2 h de EC e 6 h de EO. Ao longo dos ensaios retiraram-se amostras de 8 mL, de hora a hora, para monitorização dos ensaios.

3.3 Técnicas analíticas utilizadas para monitoramento do ensaio

3.3.1 Carência Química de Oxigênio

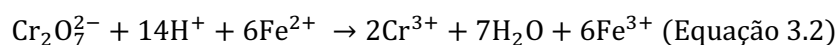
O objetivo desta técnica é medir indiretamente a quantidade de oxigênio equivalente necessária para realizar a oxidação completa da matéria orgânica presente no efluente. O método utilizado encontra-se descrito no Standard Methods 5220 - Chemical Oxygen Demand (COD) (Eaton *et al.*, 2017).

Este método consiste na utilização de um oxidante forte, o dicromato de potássio, que juntamente com ácido sulfúrico vai oxidar a matéria orgânica presente maioritariamente a CO₂ e H₂O. Esta oxidação é possível observar pela alteração da cor da solução que deixa de ser amarela (devido ao excesso de dicromato de potássio) e passa a ser verde. A semi-reação está descrita na Equação 3.1:

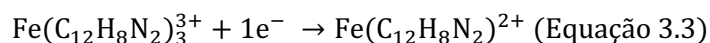


A oxidação da matéria orgânica ocorre a 148 °C durante duas horas, num reator térmico Merck Spectroquant TR 420, apresentado na Figura 3.4 a).

Para determinar a quantidade de oxigénio necessária para oxidar a amostra, em mg O₂ L⁻¹, é realizada uma titulação do excesso de dicromato presente na solução, utilizando como titulante Sulfato Ferroso Amoniacal (SFA), que fornece Fe (II) à solução, uma vez que o ião Fe²⁺ vai atuar como agente redutor para o dicromato. O indicador redox utilizado foi a ferroína. Esta reação redox está representada na Equação 3.2.



O ponto de equivalência é detetado devido a mudança da cor do indicador de um tom azulado para vermelho. Esta mudança é devida à formação de um ião complexo ferroso com a fenantrolina presente no indicador. Esta formação ocorre quando todo o dicromato é reduzido a Cr(III) passando apenas o SFA a estar em excesso (Equação 3.3)



Tom azulado ↔ Vermelho

Para esta titulação recorreu-se ao uso de um titulador 876 Dosimat Plus da Metrohm, apresentado na Figura 3.4 b).



Figura 3.4 - Reator térmico (a) e titulador automático (b) utilizados no procedimento de determinação da CQO

3.3.2 Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido e Azoto Total

O procedimento realizado para a determinação de teores de carbono orgânico dissolvido (COD) e azoto total foi baseado no procedimento descrito no Standard Methods 5310 - Total Organic Carbon (COT) (Eaton *et al.*, 2017).

O COD é uma medida de carbono orgânico presente numa amostra, estando correlacionado com o teor total de matéria orgânica carbonada presente numa amostra. Nos ensaios de degradação, este parâmetro permite avaliar a eficiência do método para realizar a mineralização, isto é, a oxidação completa da matéria orgânica que leva à formação de CO_2 , H_2O e iões inorgânicos ao longo da degradação. No equipamento usado, um modelo TOC-V CSH da Shimadzu, a concentração em carbono orgânico total é obtida pela diferença entre a concentração de carbono total (CT) e a concentração de carbono inorgânico (CI). O azoto total, como o nome diz, mede o azoto total presente numa amostra. Este parâmetro permite avaliar a potencial eliminação de azoto da solução devido à formação das suas espécies gasosas. Tal como foi descrito anteriormente para o COD, o azoto existente na amostra é oxidado na câmara de combustão, com um catalisador de platina a uma temperatura de 720 °C, formando-se monóxido de azoto (NO) e dióxido de azoto (NO_2). O equipamento utilizado para esta análise foi um analisador modelo TOC-V CSH da Shimadzu (Figura 3.5).



Figura 3.3 - Equipamento utilizado na análise de COT e TN

3.3.3 Determinação da Carência Bioquímica de Oxigênio

A determinação da carência bioquímica de oxigênio (CBO₅) é definida como a quantidade de oxigênio necessária para o metabolismo microbiano da matéria orgânica existente nas amostras. A sua função é semelhante à da CQO, uma vez que ambas medem a quantidade de compostos orgânicos presentes no efluente. No entanto, a CQO é menos específica, uma vez que mede tudo o que pode ser oxidado quimicamente enquanto a CBO₅ avalia a matéria orgânica biologicamente ativa capaz de ser degradada pelos microrganismos. A determinação da carência bioquímica de oxigênio depende de diversas variáveis como a temperatura, as concentrações de nutrientes e das enzimas presentes. Esta análise tem uma duração de um período de incubação de cinco dias.

O procedimento seguido encontra-se descrito no Standard Methods 5210D – Respirometric Method (Eaton *et al.*, 2017) e o equipamento utilizado foi um medidor WWR Oxitop.

3.3.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência é um método de separação e identificação largamente usado na química analítica, e foi utilizada no presente trabalho para realizar a caracterização de componentes do efluente, especialmente espécies iônicas.

Na técnica de HPLC foram utilizadas duas colunas fechadas (uma para análise de cátions e outra para análise de aniões), mas que oferecem resistência à passagem da fase móvel.

Assim, são necessários sistemas de bombas de alta pressão, que fazem com que a velocidade da eluição aumente. As análises são mais precisas, pois a passagem da fase móvel é facilmente controlada. A injeção é feita com microseringas ou através de válvulas de injeção. Este método tem alta resolução, sensibilidade e reprodutibilidade.

Para que um solvente possa ser utilizado como fase móvel deve apresentar um elevado grau de pureza, sem se decompor nos seus componentes, para que estes sejam transportados pela coluna sem que haja modificação, e não deve dissolver a fase estacionária. Deve também ser compatível com o detetor, não ser tóxico e ter baixa viscosidade, porque irá interferir na eficiência da separação, pois os solventes viscosos, além de dificultarem a transferência de massa entre a fase móvel e a fase estacionária, também influenciam a velocidade da passagem da fase móvel.

Esta técnica foi utilizada para determinar as concentrações de iões no efluente estudado. As condições instrumentais utilizadas na deteção dos iões foram as seguintes:

- Fase móvel (aniões) – mistura de solução de ácido ftálico 10 mM com solução de tris-(hidroximetil)aminometano 0,1 M;
- Fase móvel (catiões) – solução aquosa de ácido piridina-2,6-dicarboxílico, ácido tartárico e ácido bórico;
- Eluição isocrática;
- Fluxo: 1,0 mL/min (catiões); 1,5 mL/min (aniões);
- Volume de injeção: 20 µL;
- Temperatura da coluna: 40°C;
- Tempo da corrida: 20 minutos.

O equipamento utilizado está representado na Figura 3.6 e é composto por: um detetor de condutividade CDD-10AVP, duas bombas LC-20AD e um forno CTO-20AC, utilizando uma coluna Shodex® IC YK-421 para análise dos catiões e uma coluna Shodex® IC I-52A para análise dos aniões.

O sistema está acoplado a um computador com o software de aquisição de dados em tempo real LCSolution v1.25. Todos estes componentes são da marca Shimadzu.



Figura 3.4 - Equipamento utilizado na análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

3.3.5 Espectrofotometria de absorção no UV-Visível

A espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível utiliza a radiação eletromagnética dessa região. A quantidade de radiação absorvida, depende de diversos fatores, nomeadamente: concentração, coeficiente de absorção molar da espécie absorvente e do percurso ótico da radiação.

A relação entre a intensidade do feixe incidente e do feixe transmitido é dada pela lei de Beer (Equação 3.4) que é também utilizada para a determinação de concentrações.

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon \times c \times b \text{ (Equação 3.4)}$$

Sendo:

A – Absorvência

I_0 - intensidade da radiação incidente a um dado comprimento de onda / $W \text{ cm}^{-2}$

I - Intensidade transmitida pela amostra / $W \text{ cm}^{-2}$

b - Percurso ótico / cm

c - Concentração da amostra / mol L^{-1}

ε - absorvidade molar / L mol.cm^{-1}

O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-1800 (apresentado na Figura 3.7), e foi utilizada uma célula de quartzo com percurso ótico de 1,0 cm.

Este equipamento foi utilizado para monitorar a variação da concentração de Fe presente nas amostras ao longo dos ensaios. O método utilizado foi o método colorimétrico e está descrito no Standard Methods 3500-Fe B Phenanthroline Method (Eaton *et al.*, 2017).



Figura 3.5 - Equipamento utilizado na monitorização da concentração de Fe

Capítulo 4. Resultados e discussão

Neste capítulo apresenta-se a caracterização do efluente têxtil utilizado e os resultados obtidos na realização dos ensaios de degradação através dos processos de Eletrocoagulação e Eletrooxidação.

4.1 Caracterização do efluente

O efluente utilizado para o estudo da eficácia da eletrocoagulação provém de uma unidade têxtil portuguesa. A amostra foi agitada para homogeneização e posterior determinação de vários parâmetros com vista à sua caracterização. A sua caracterização encontra-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Caracterização do efluente que irá ser tratado

Parâmetros	Efluente
pH	10,44 ± 0,1
Condutividade elétrica / $\mu\text{S cm}^{-1}$	3620 ± 460
Carência química de oxigénio / mg L^{-1}	1541 ± 71
Carbono total / mg L^{-1}	555 ± 9
Carbono inorgânico / mg L^{-1}	112,9 ± 6,7
Carbono orgânico total / mg L^{-1}	444 ± 158
Azoto total / mg L^{-1}	26,6 ± 1,3
$[\text{NH}_4^+]$ / mg L^{-1}	15
$[\text{NO}_3^-]$ / mg L^{-1}	27
$[\text{NO}_2^-]$ / mg L^{-1}	*ND
Sólidos suspensos / mg L^{-1}	151 ± 7
Sólidos dissolvidos / mg L^{-1}	3757 ± 103
Turbidez / NTU	11 ± 2
$[\text{Na}^+]$ / mg L^{-1}	1199
$[\text{K}^+]$ / mg L^{-1}	138
$[\text{Ca}^{2+}]$ / mg L^{-1}	59
$[\text{Mg}^{2+}]$ / mg L^{-1}	46
$[\text{SO}_4^{2-}]$ / mg L^{-1}	193
$[\text{Cl}^-]$ / mg L^{-1}	1105
$[\text{ClO}_3^-]$ / mg L^{-1}	*ND
$[\text{ClO}_4^-]$ / mg L^{-1}	*ND

*ND – Não Detetado

Analisando a Tabela 4.1 é possível observar a importância da aplicação de processos de tratamento aos efluentes, uma vez que o valor de CQO é três vezes superior ao valor legal

para a descarga dos efluentes. Em relação ao teor de sólidos suspensos, estes encontram-se numa concentração 4 vezes superior ao limite permitido.

4.2 Ensaios de eletrocoagulação com os elétrodos de Ferro e Aço

Após a caracterização do efluente e análise dos resultados obtidos, foi elaborada uma estratégia para estudar a eficácia da utilização do processo de eletrocoagulação para realizar a “purificação” da amostra.

4.2.1 Estudo da influência da diferença de potencial

Começou-se por realizar um estudo da influência da variação da diferença de potencial na eficiência da remoção de CQO presente no efluente. Realizaram-se estudos com 1 V, 2 V e 3 V durante 1 hora, com agitação. Os resultados estão presentes na Figura 4.1, verificando-se uma maior remoção da CQO para o ensaio a 2V, pelo que esta diferença de potencial foi a selecionada para ensaios futuros.

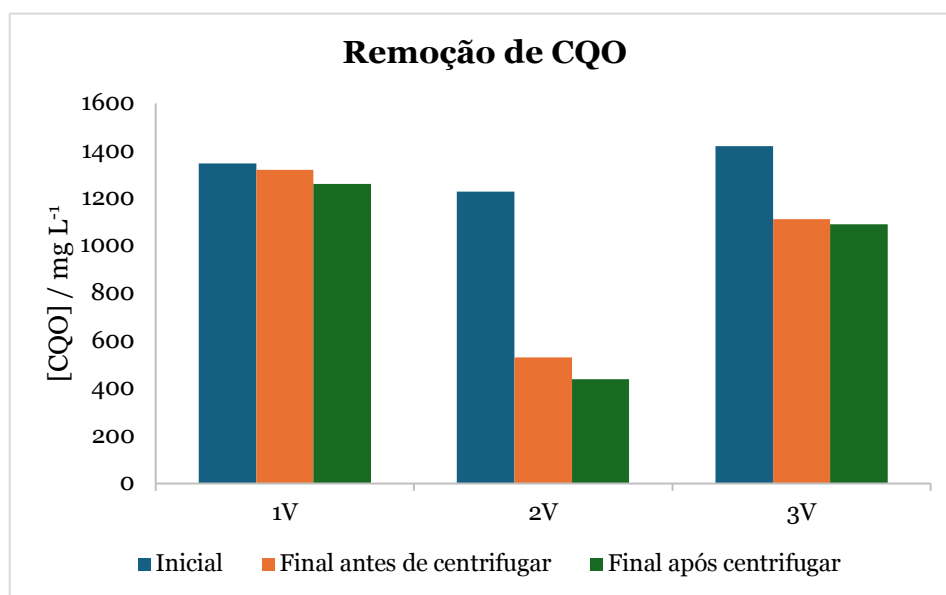


Figura 4.1 - Influência da diferença de potencial aplicada na eficácia do processo (1 h)

4.2.2 Estudo da duração do processo

De seguida, estudou-se qual a melhor duração do processo para que a remoção de CQO fosse a maior possível, estando os resultados na Figura 4.2.

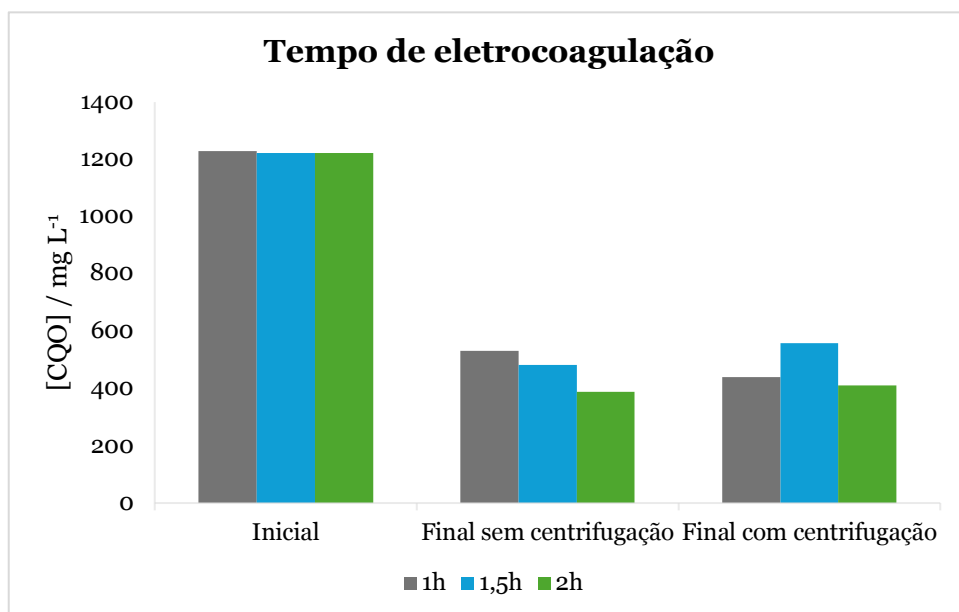


Figura 4.2 - Influência da duração da EC e da centrifugação na eficácia do processo a 2 V, com agitação

Como se partiram de 3 amostras independentes submetidas a 3 tempos de tratamento diferentes calcularam-se os valores da CQO iniciais das amostras que foram usados nos ensaios de 1 h, 1,5 h e 2 h e que como se pode ver na Figura 4.2 têm valores muito próximos, o que corresponde a uma boa homogeneização das amostras usadas. É possível observar que a CQO diminui, obtendo-se taxas de remoção entre os 60 % e os 70 %, sendo a melhor taxa de remoção obtida ao fim de 2 h, além de que ao fim deste tempo se verificou uma melhor separação das 2 fases, fator este que influenciou a escolha de 2 h para este processo nos ensaios seguintes.

O consumo específico energético em Wh/g_{CQOremovido} apresentado na figura 4.3 é determinado a partir da expressão 4.1 :

$$\text{consumo específico energético} = \frac{E * I * t}{V * CQO_r} \text{ (equação 4.1)}$$

Em que:

- I é a intensidade de corrente em A;
- E é a diferença de potencial em V;
- t é o tempo em h;
- V é o volume em L
- CQO_r é a variação da carência química de oxigénio.

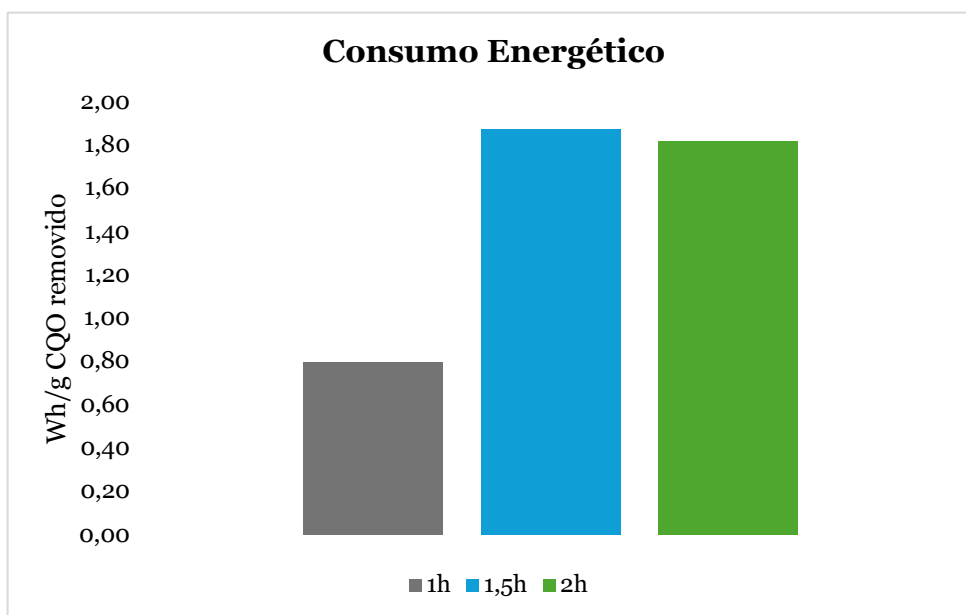


Figura 4.3 - Consumo energético nos processos de EC a 2 V, com agitação e com diferentes durações e no final as amostras foram centrifugadas

Tendo um ponto de vista económico, quanto mais tempo durar o processo, mais energia é necessário gastar. Olhando do ponto de vista industrial e observando os gráficos das Figuras 4.2 e 4.3, a melhor opção a escolher será a de 1 h, porque o gasto energético é menor e a remoção de CQO não aumenta significativamente após 1 h de ensaio.

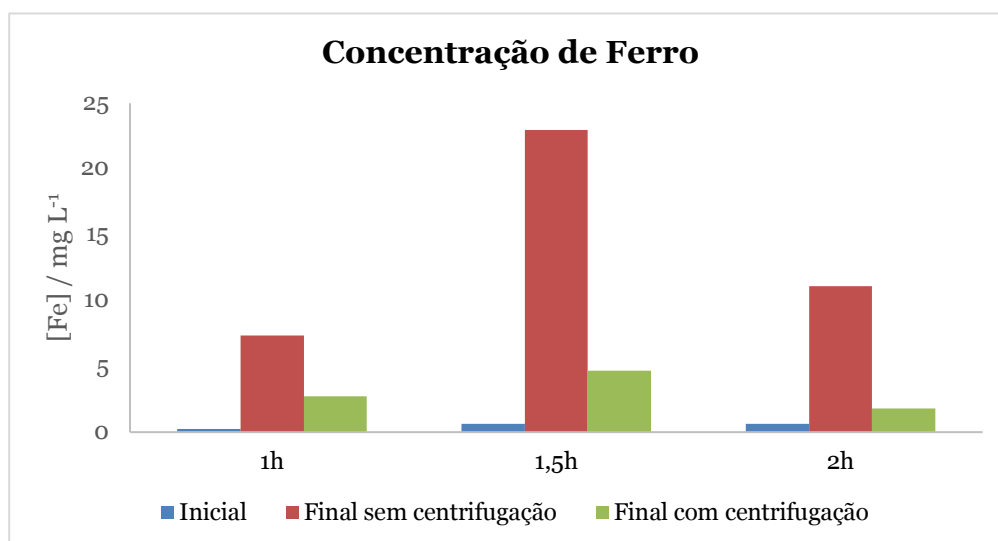


Figura 4.4 - Variação da concentração de ferro em solução ao longo dos ensaios a 2V com agitação e com diferentes durações

Um dos parâmetros mais importantes a monitorar é a concentração de ferro presente na amostra. Essa variação encontra-se no gráfico da Figura 4.4.

A diferença da concentração de ferro existente nos ensaios de 1 hora para 1,5 horas pode ser justificada pelo aumento do tempo de ensaio. A diminuição ao fim das 2 horas pode ser justificada pela formação de maior quantidade de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ associada ao aumento de

pH ao longo dos ensaios como se mostrará neste trabalho na secção 4.2.3. Como a pH mais elevado existe uma maior formação deste hidróxido, a maior parte do Fe irá depositar mais facilmente do que se o Fe estivesse livre na solução, na forma iónica. Os resultados dos ensaios ao fim de 2 h com centrifugação indicam que os valores de ferro em solução são mínimos e atingem o valor de descarga legal de 2 mg L⁻¹.

4.2.3 Estudo da utilização de agitação na EC e de centrifugação após o término da EC e determinação da turbidez

As condições seguintes que foram estudadas foram a utilização de agitação ao longo do ensaio a 100 rpm e a centrifugação da amostra no final dos ensaios.

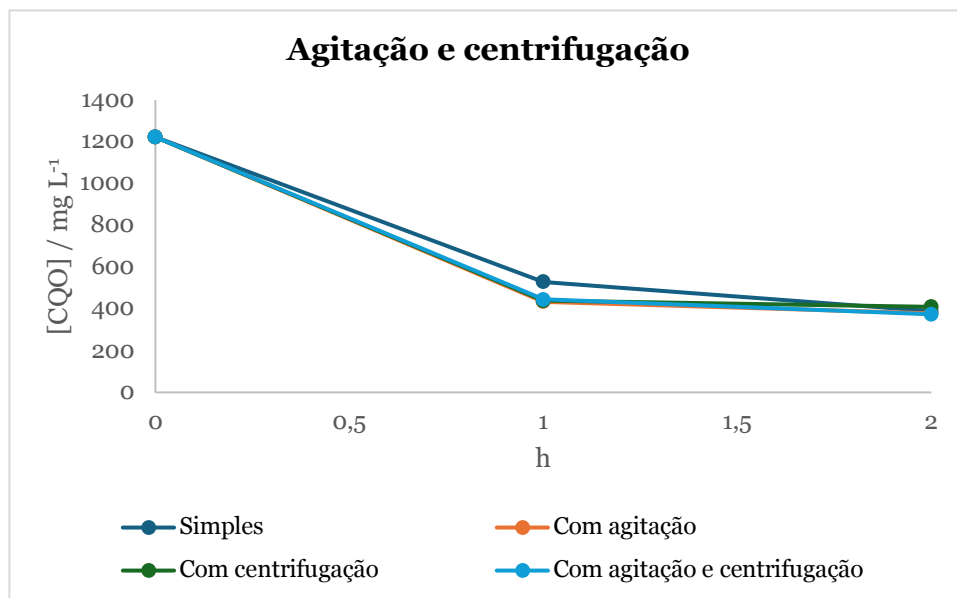


Figura 4.5 - Variação de CQO ao longo dos ensaios (2 V; 2 h) com diferentes condições

As diferenças na remoção de CQO foram muito poucas, quer com a agitação quer com a centrifugação. A vantagem da utilização da agitação e da centrifugação, é a melhor separação das lamas no final do ensaio. A agitação permite que os flocos se formem com mais facilidade como explicado no capítulo 2 e a centrifugação facilita o processo de sedimentação dos mesmos, permitindo assim a melhor separação do sobrenadante das lamas. O sobrenadante poderá ser reutilizado ou, neste caso, posteriormente tratado (uma vez que a concentração de CQO após eletrocoagulação não é inferior ao valor de descarga legal, 150 mg L⁻¹). Outro fator que se analisou com estes ensaios foi a evolução da turbidez ao longo dos ensaios como é retratado na Figura 4.6, podendo verificar-se que o valor da turbidez no final de EC é ligeiramente superior ao inicial. Após a centrifugação no final do processo, existe uma redução da turbidez devido à maior deposição das lamas.

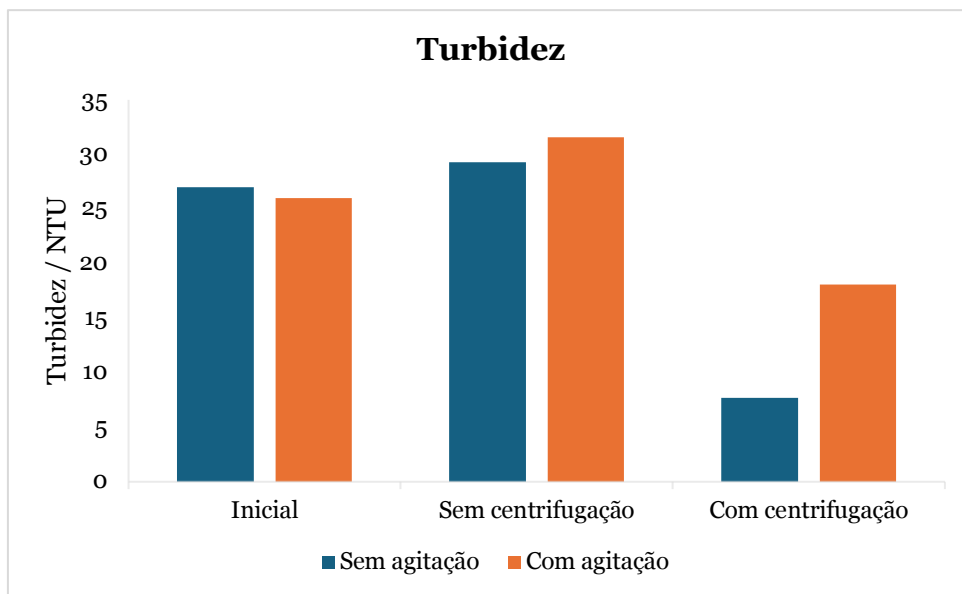


Figura 4.6 - Variação da turbidez em diferentes condições dos ensaios, inicial e após 2 h a 2 V

O teor em Fe na solução é um parâmetro bastante importante devido à existência dos valores legais para a concentração de ferro presente nos recursos naturais, principalmente se o efluente for descartado num recurso de água potável. Também se estudou a influência da agitação na eletrocoagulação (Figura 4.7).

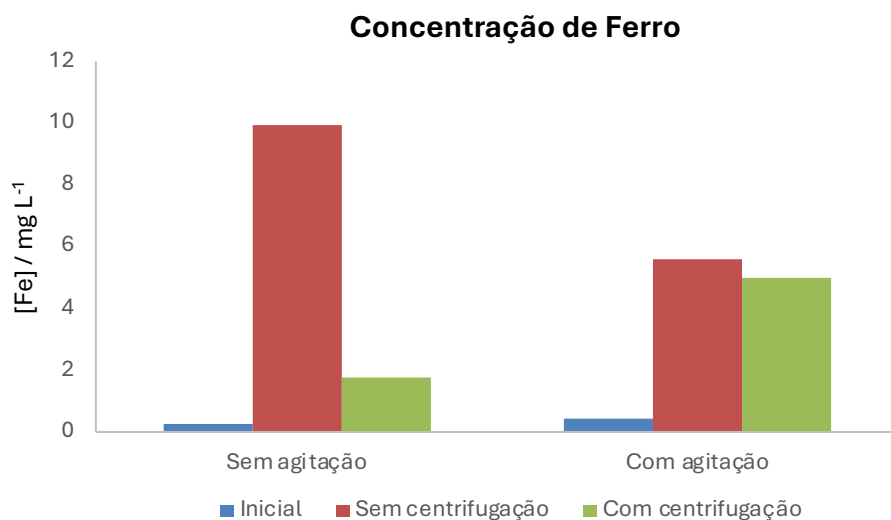


Figura 4.7 - Variação da concentração de ferro ao fim de um ensaio de 2 h e 2 V em duas condições distintas: com e sem agitação

É possível observar na Figura 4.7, que as menores concentrações de Fe em solução foram obtidas ao fim de 2 h sem agitação e após centrifugação. Este resultado era expectável por ser mais fácil o depósito do ferro num ensaio com centrifugação e provavelmente por a agitação evitar a colmatação dos eléctrodos e acelerar a formação de complexos. No entanto, esta melhor opção traz um problema, sem agitação o processo da

eletrocoagulação (formação de complexos) é mais lento e como os flocos ficam dispersos na solução e a separação dos mesmos da solução a nível industrial por centrifugação, traria maiores dificuldades no processamento e maiores custos.

4.2.4 Monitorização e estudo da influência do pH

Inicialmente, estudou-se a variação do pH ao longo dos ensaios, com as variáveis da agitação e da centrifugação, como está representado na Figura 4.8. De seguida, estudou-se a influência do pH inicial do processo.

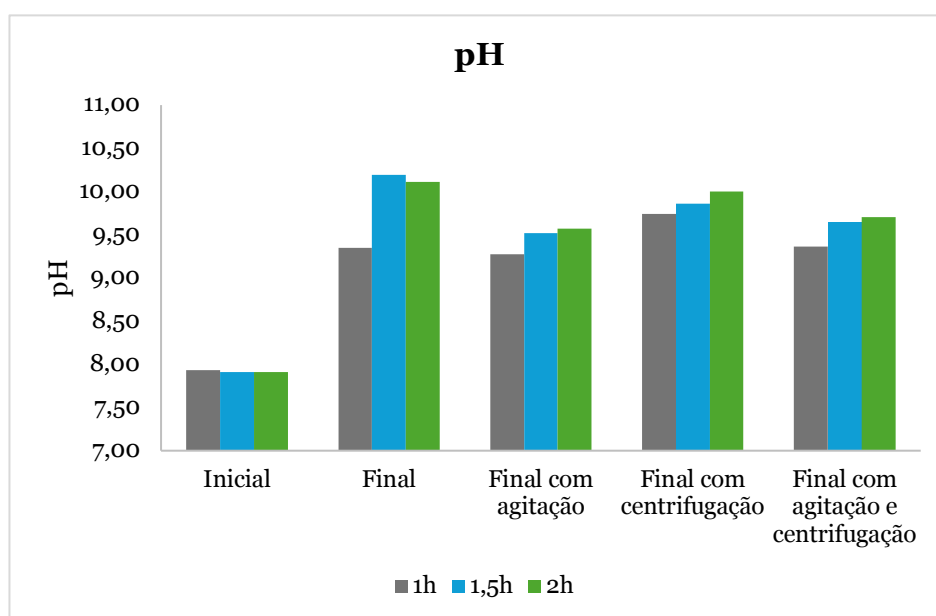


Figura 4.8 - Variação de pH ao longo dos ensaios a 2 V

Em relação ao pH, o seu valor inicial nos ensaios era próximo de 8. É possível verificar que, no geral, ao longo dos ensaios o valor do pH aumentou, mas sofreu poucas variações com a agitação e centrifugação, sendo o pH da amostra sem agitação e sem centrifugação, no final das 2 h, a que apresentou valor de pH superior e próximo de 10.

Após esta análise estudou-se a eficácia deste processo a três valores de pH iniciais diferentes, um ácido, outro perto da neutralidade e outro básico, nomeadamente a pH iniciais de 5,20; 7,35 e 10,05.

Os valores da remoção de CQO destes três ensaios a pH diferentes, estão ilustrados na Figura 4.9.

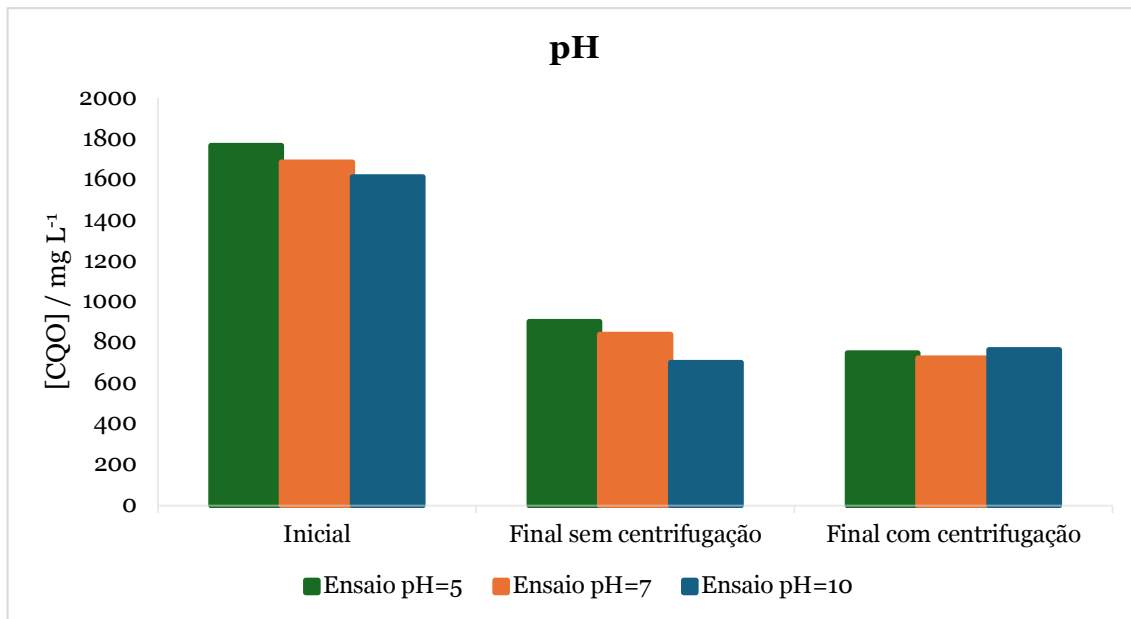


Figura 4.9 – Influência do pH inicial na remoção da CQO em diferentes condições (2 V; 1 h, com agitação)

Os resultados da Figura 4.9 demonstram que o pH inicial não é muito importante na influência da eficácia deste processo, uma vez que a taxa de remoção da CQO varia entre 47 e 53 % para os vários pHs iniciais. Este estudo foi realizado a 1 h por ter sido o que teve menor gasto energético, ou seja, aquele mais rentável para uma possível aplicação empresarial, se apenas tivermos em consideração este fator.

4.2.5 Monitorização da variação da condutividade

Na Figura 4.10 verifica-se que a condutividade ao longo dos ensaios não sofre variação significativa para os vários tipos de ensaio; o valor mais díspar da figura corresponde a 1 valor inicial e poderá dever-se a um erro experimental. As poucas alterações podem ser originadas pela variação do tipo e concentração de iões na solução ao longo da eletrocoagulação.

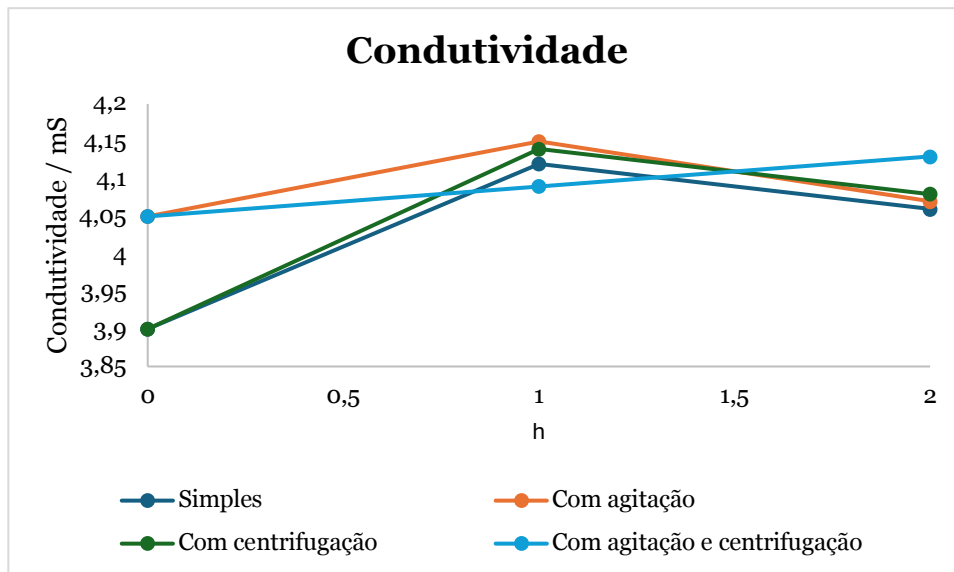


Figura 4.10 - Variação de condutividade ao longo dos ensaios

Com estes resultados concluiu-se o seguinte:

- A influência do valor inicial de pH nos ensaios de eletrocoagulação revelou-se insignificante, verificando-se no, entanto, que para todos os ensaios o pH aumenta ao longo dos ensaios;
- A variação da condutividade é pouco significativa ao longo de todos os ensaios;
- A turbidez diminuiu para os ensaios efetuados a 2 V nas amostras centrifugadas;
- A redução da CQO variou entre 60 e 69 %;
- Observou-se um aumento do Fe total em solução ao longo dos ensaios, sendo menor para as amostras centrifugadas;
- Foi realizada a quantificação de CBO_5 para o ensaio nas condições (2 V; 2 h) e foi obtida a seguinte razão: $\text{CBO}_5/\text{CQO} = 0,29$, que corresponde a uma baixa biodegradabilidade da amostra;
- Os melhores resultados da aplicação deste processo de eletrocoagulação, em termos de consumos energéticos, foram nas condições: 2 V, 2 h, com agitação, conduzindo a um valor de energia gasta de 0,80 Wh/g CQO removido.

Após a percepção destas conclusões foram realizados mais quatro ensaios que tiveram como objetivo final, o tratamento de 1 litro de efluente selecionando as condições experimentais mais económicas (2 V, 1 h e com agitação) e sendo as amostras tratadas, posteriormente centrifugadas; os resultados dos ensaios foram obtidos por tratamento de 4 amostras de 250 mL, que após o final dos 4 tratamentos foram colocadas juntas num recipiente e homogeneizada a solução resultante. Os resultados obtidos da amostra homogeneizada foram os seguintes:

- A remoção de CQO foi de 68 %, ficando com uma concentração final de 500 mg L⁻¹;
- A concentração final de Fe foi de 2,76 mg L⁻¹;
- O pH final obtido foi de 9,40;
- A condutividade final foi 4,17 mS cm⁻¹;
- A turbidez final foi de 12,7 NTU.

Estes resultados permitem ponderar a utilização deste processo a nível industrial para o tratamento de efluentes à saída do processo necessitando, porém de um maior tempo de EC ou de um tratamento diferente adicional, dado que o valor absoluto final da CQO foi de 500 mg L⁻¹, encontrando-se acima do valor de descarga permitido pela legislação portuguesa.

4.3 Ensaios de eletrocoagulação com os elétrodos de Alumínio e Aço

Os ensaios seguintes serviram para estudar a eficácia da utilização dos elétrodos de Alumínio (ânodo) e Aço (cátodo) no processo de EC. Foram realizados sem agitação e sem centrifugação.

As condições utilizadas foram as seguintes:

- Diferença de potencial aplicada – 2 V
- Volume de amostra – 250 mL
- Área dos elétrodos mergulhada – 15 cm²
- Duração de ensaio – 2 h

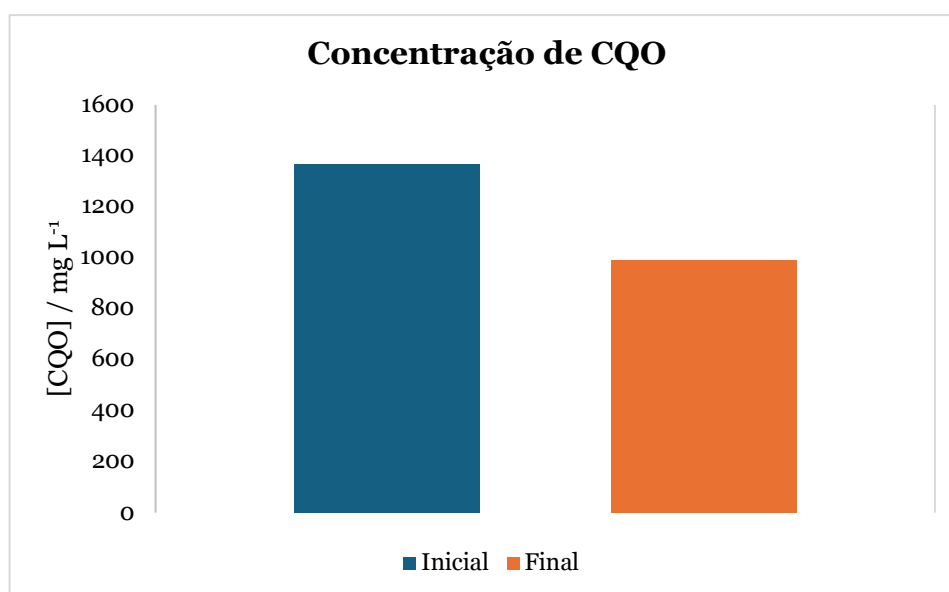


Figura 4.11 - Remoção de CQO com os elétrodos Al-Aço com as condições 2 V e 2 h

A percentagem de remoção CQO obtida foi de 37 %, ao fim de 2h, tendo sido gasto 0,41 Wh/g CQO removido. No ensaio com o ânodo de Al e igual tempo de ensaio, verificou-se que os resultados foram piores relativamente ao ânodo de ferro; o facto do eléctrodo de Al usado, ter uma área menor que o de Fe, também poderá ter condicionado os resultados. Comparando a eficácia dos dois conjuntos de eléctrodos, a opção mais viável é o par de eléctrodos Fe-Aço por serem não só mais eficientes em termos de remoção da CQO e consumo energético, mas também por serem mais baratos e menos tóxicos. Assim, na continuação dos tratamentos eletroquímicos, no processo combinado, optou-se pela eletrocoagulação com ânodos de ferro.

4.4 Ensaios combinados

De seguida, estudou-se a eficiência da realização de um processo combinado de EC seguido de EO para ser possível a redução da concentração de CQO até atingir uma concentração inferior ao limite legal de descarga ($150 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$).

As condições utilizadas para a EC foram:

- Tempo de ensaio – 2 h
- Diferença de potência aplicada – 2 V
- Agitação – 100 rpm
- Volume utilizado – 250 mL

4.4.1 Estudo da influência da corrente aplicada

Para estudar as melhores condições a aplicar no processo de EO, realizaram-se ensaios com três intensidades de corrente: 0,1 A; 0,2 A e 0,3 A. As restantes condições aplicadas foram:

- Tempo de ensaio – 6 h
- Agitação – 300 rpm
- Eléctrodos – BDD (ânodo) e Aço (Cátodo), com 10 cm^2 de área mergulhada
- Volume de solução – 200 mL
- $\text{pH}_{\text{inicial}} = 9,50$

Foram estudadas as remoções de CQO, COT e os consumos energéticos, que são apresentados nas Figuras 4.12 a 4.14. Na Figura 4.12 podemos observar uma diminuição significativa da CQO após o processo de eletrocoagulação que corresponde

principalmente à transferência da matéria orgânica da fase líquida para a fase sólida sedimentada. Após a eletrooxidação e observando os resultados é possível afirmar que quando se aumenta a densidade de corrente há maior remoção de carga orgânica. No entanto, a opção mais sustentável a nível económico é a aplicação da corrente mais baixa estudada, de 0,1 A, que conduz a um menor consumo energético por remoção da mesma carga orgânica; verifica-se também que o aumento da corrente não melhora muito a mineralização dos poluentes, dado que os valores de COT para os ensaios às várias correntes conduzem a valores aproximados como se pode observar na Figura 4.13. As melhores remoções de CQO e de COT atingiram valores de 30 mg O₂/L e 66 mg C/L, respetivamente, e foram obtidas para o processo combinado com intensidade de corrente de 0,3 A. De salientar que os valores de CQO finais obtidos após tratamento com qualquer uma das 3 intensidades de corrente já se encontram abaixo do valor legal de descarga.

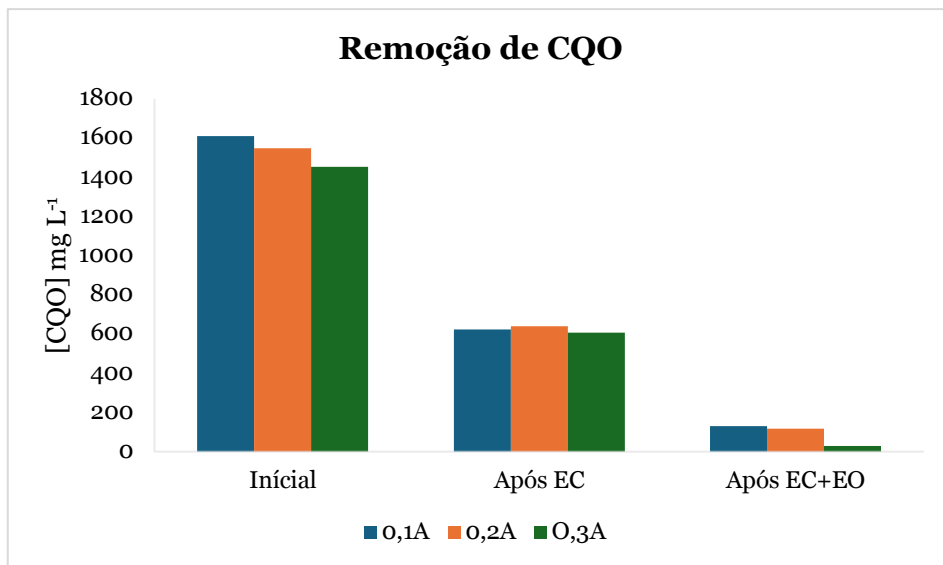


Figura 4.12 - Remoção de CQO ao longo dos ensaios (EC+EO) com diferentes correntes aplicadas a pH inicial de 9,5

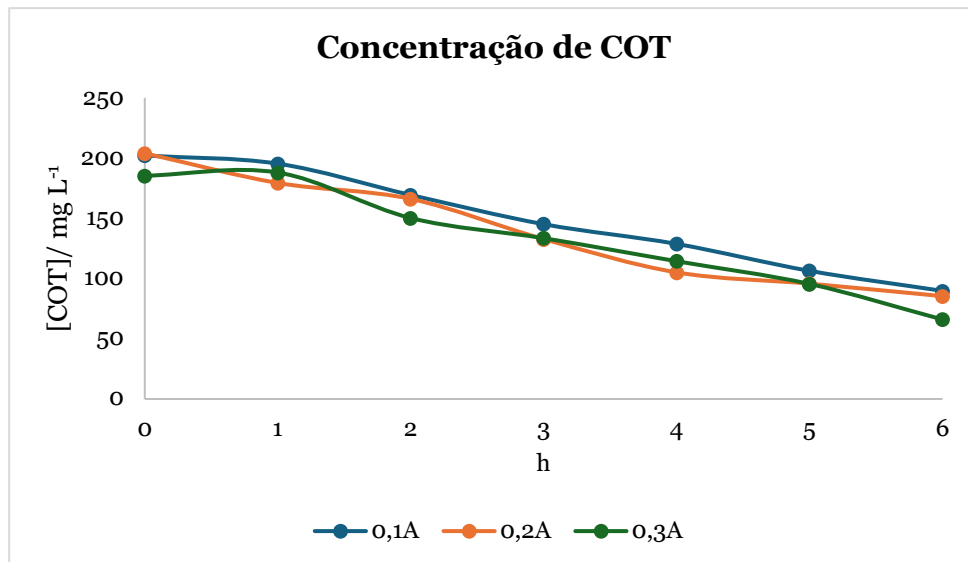


Figura 4.13 - Remoção de COT ao longo do processo de EO com diferentes correntes aplicadas a pH inicial de 9,5

Na Figura 4.14 são apresentados os consumos energéticos totais por unidade de carga orgânica removida, dos processos combinados (EC+EO) para as 3 intensidades de corrente estudadas. De salientar que o consumo energético no processo de eletrocoagulação é inferior a 2 Wh/g CQO removido, podendo, portanto, ser atribuída à EO a quase totalidade de consumo energético do processo combinado.

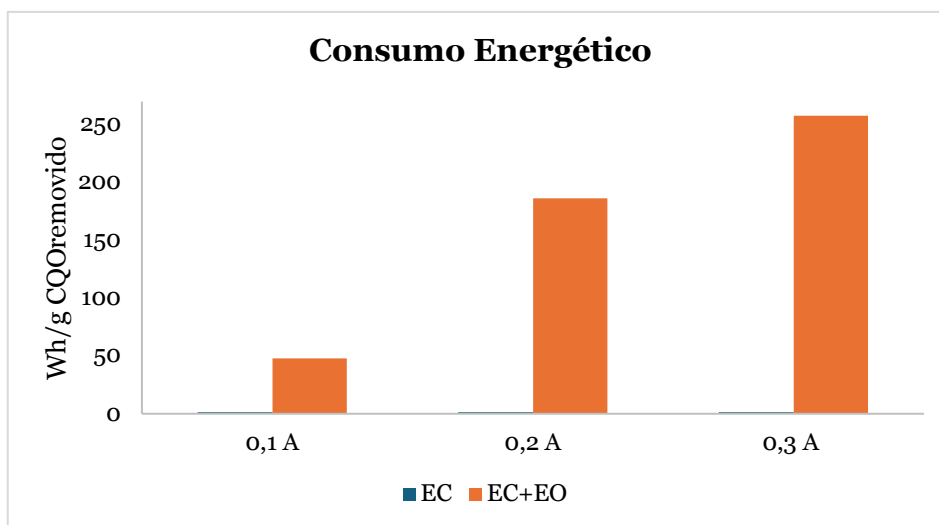


Figura 4.14 - Consumos energéticos dos ensaios combinados (EC + EO) com diferentes correntes aplicadas a pH inicial de 9,5

A concentração em ferro após EC foi próxima de 10 mg L⁻¹. Em relação à concentração de Ferro no final do processo de EO, no caso da corrente aplicada 0,1 A é muito menor que as restantes como se encontra retratado na Figura 4.15 e encontra-se abaixo do valor legal de descarga. No entanto, verifica-se uma redução do teor em ferro relativamente à EC, explicado pela redução do ferro em solução sobre o cátodo, no processo de EO.

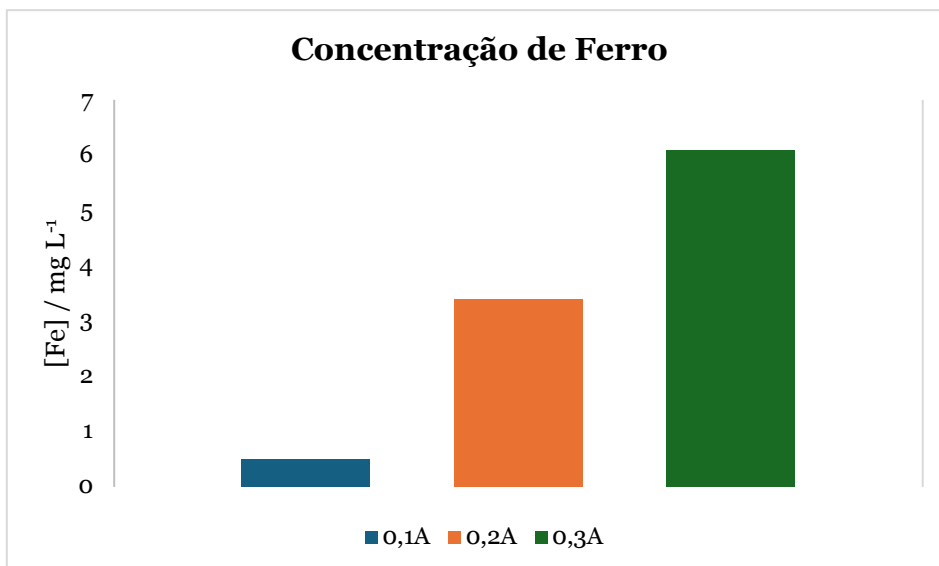


Figura 4.15 - Concentração de Ferro no final de ensaios (EC+EO) com diferentes correntes aplicadas a pH inicial de 9,5

Na Figura 4.16 são apresentados os valores de CBO₅ para estudar a influência da alteração de intensidade de corrente na biodegradabilidade do efluente, verificando-se que só no ensaio a corrente mais elevada se atinge um valor de CBO₅ inferior a 40 mg L⁻¹, valor de descarga legal.

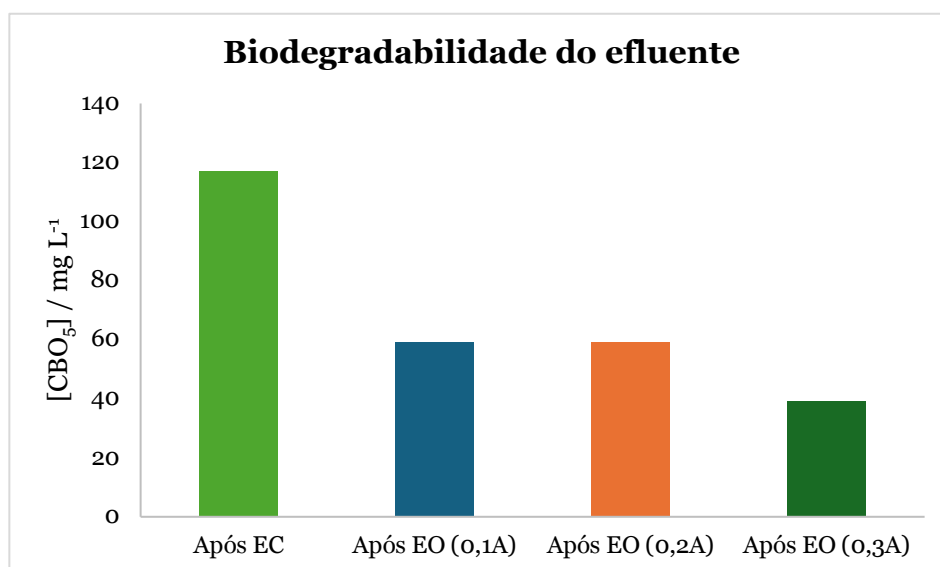


Figura 4.16 - Concentração de CBO₅ no final dos ensaios com diferentes correntes

Com os resultados da CBO₅ e CQO é possível calcular a razão CBO₅/CQO dos ensaios combinados com as três correntes, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.17. A menor biodegradabilidade ocorre na amostra após tratamento de EC e que corresponde a um teor em ferro mais elevado.

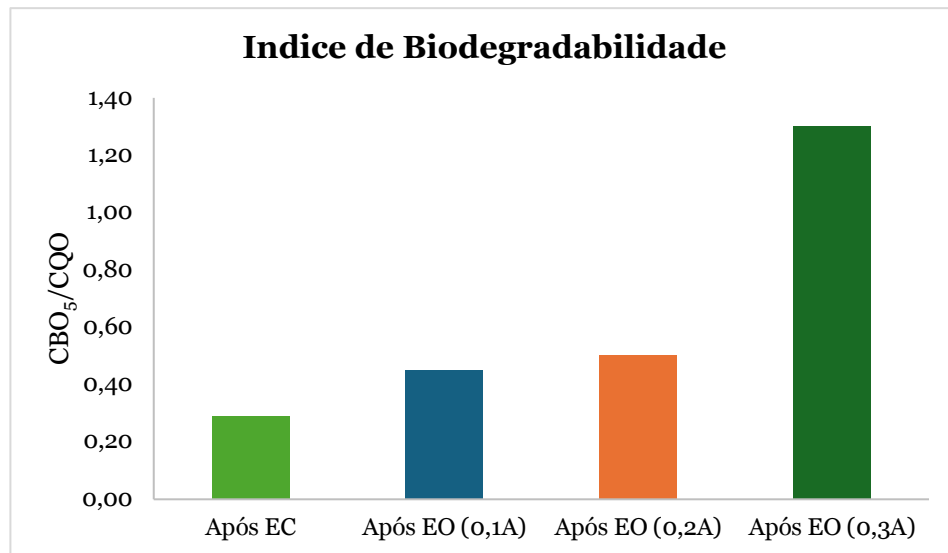


Figura 4.17 - Índice de biodegradabilidade após EC e (EC+EO) a diferentes correntes aplicadas

O tratamento adicional de EO, após a EC em que o índice de biodegradabilidade atingido foi de 0,29, faz aumentar esse valor para:

- 0,45 com a aplicação de corrente a 0,1 A;
- 0,50 com a aplicação da corrente a 0,2 A; valor em que já se considera que a amostra é biodegradável
- > 1 com a aplicação da corrente a 0,3 A, no entanto, este valor poderá estar incorreto devido ao erro associado à titulação de uma concentração tão baixa de CQO como a obtida na amostra final.

Sabendo que um índice de $CBO_5/CQO \geq 0,5$ corresponde a um efluente de fácil tratamento biológico, poderemos dizer que, a aplicação de correntes mais elevadas neste tratamento, favoreceram a biodegradabilidade das amostras finais tratadas. No entanto, o valor obtido para a intensidade de corrente de 0,3 A foi superior a 1; este valor deve estar associado ao erro experimental da determinação da CQO, que apresentava um valor muito baixo.

4.4.2 Estudo da influência do pH inicial

De seguida, estudou-se a influência do valor do pH inicial no processo de EO, estando os valores apresentados na Figura 4.18. O valor de corrente aplicada foi 0,1 A. Por análise desta figura parece que o pH mais favorável foi o mais alcalino, atingindo-se uma remoção da CQO total de 92 %, verificando-se uma remoção significativa de matéria orgânica suspensa.

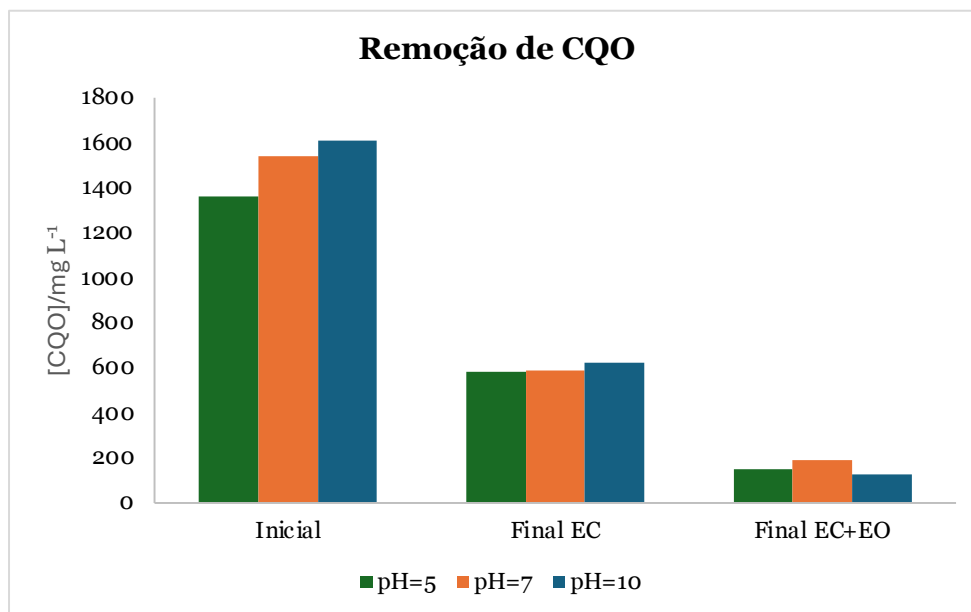


Figura 4.18 - Remoção de CQO ao longo de ensaios (EC+EO), com diferentes pHs iniciais, I=0,1 A

Na Figura 4.19 podemos verificar que a maior remoção de COT foi para o pH mais elevado, atingindo-se uma remoção para o processo de EO de 56 %; a remoção de COT do processo combinado atingiu o valor de 79 %, embora só no processo de EO se confirme que tenha havido mineralização dos poluentes; a remoção de COT no processo de EC pode dever-se em grande parte a transferência de matéria orgânica, carbono, para a fase sólida, lamas.

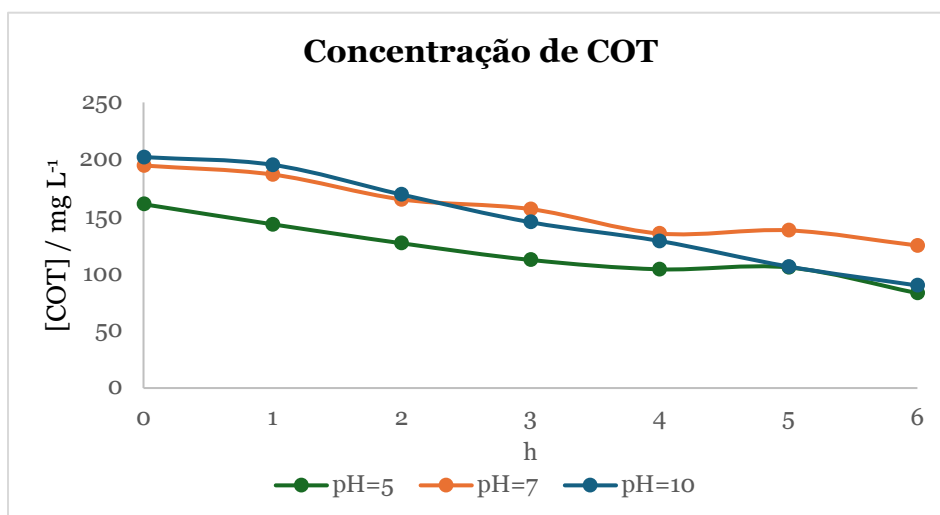


Figura 4.19 - Remoção de COT ao longo das 6 h de EO a diferentes pHs iniciais, I=0,1 A

Na Figura 4.20 podemos observar que o consumo energético por remoção de CQO varia entre 44,4 e os 54,1 Wh/g CQO removido, sendo o pH ácido o mais favorável em termos de custos energéticos.

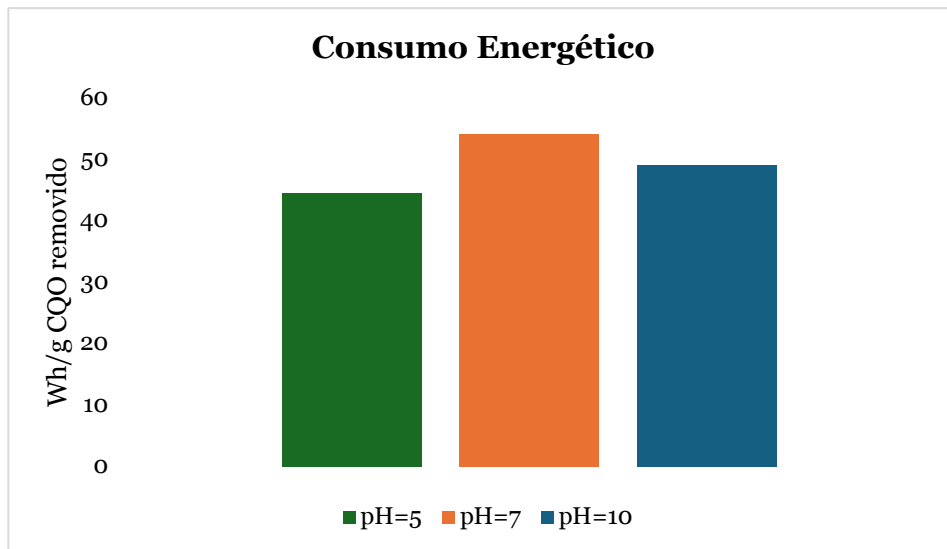


Figura 4.20 - Variação de energia gasta ao longo dos ensaios combinados (EC + EO) com diversos pHs iniciais, I=0,1 A

No entanto, na Figura 4.21 podemos observar que o meio ácido não favorece a redução do ferro, sendo o meio básico bem mais favorável à sua remoção.

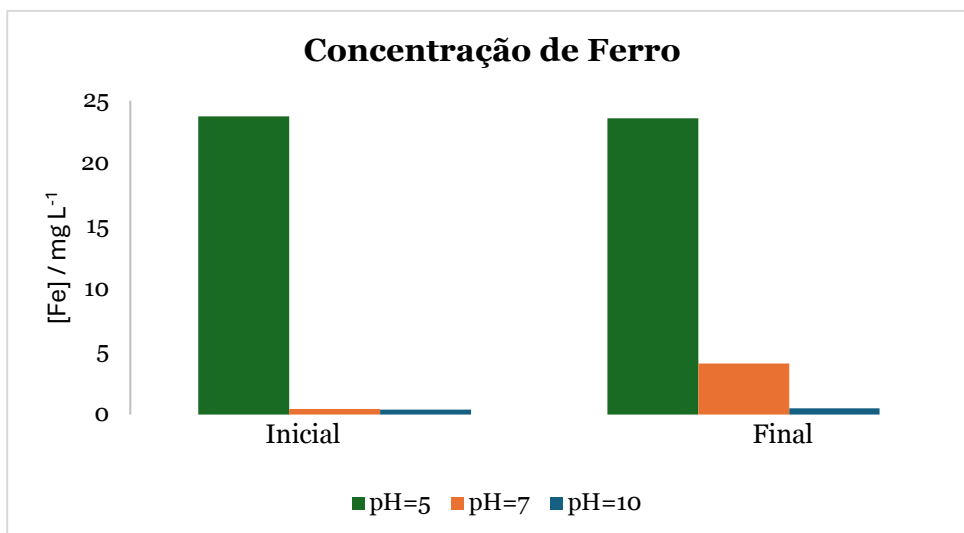


Figura 4.21 – Concentração de ferro em solução para diferentes ensaios a pHs iniciais diferentes

Na Figura 4.22 são apresentados os valores de CBO₅ para estudar a influência da alteração do pH inicial na biodegradabilidade do efluente.

Com os resultados CBO₅ e CQO é possível calcular a razão CBO₅/CQO dos ensaios combinados com os três pHs iniciais diferentes, a 0,1 A, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.23. Verificou-se que a biodegradabilidade do processo combinado em meio ácido é má, provavelmente pelo elevado teor de ferro em solução, mas que para o processo combinado, aos valores de pH neutro e alcalino, atingiram-se valores para o índice de biodegradabilidade próximos da biodegradabilidade.

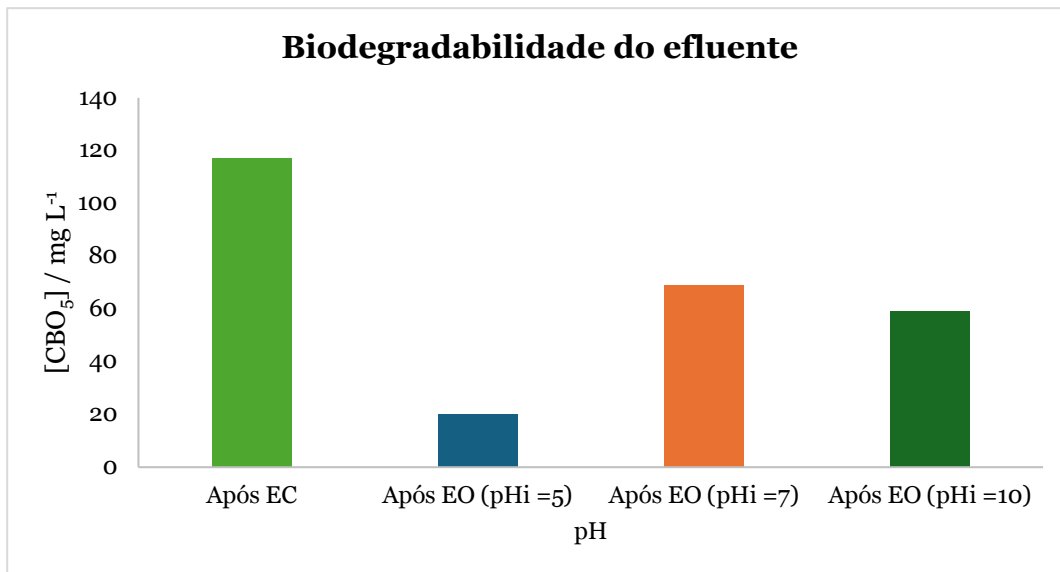


Figura 4.22 - Concentração de CBO₅ no final dos ensaios com diferentes valores de pH à corrente de 0,1 A.

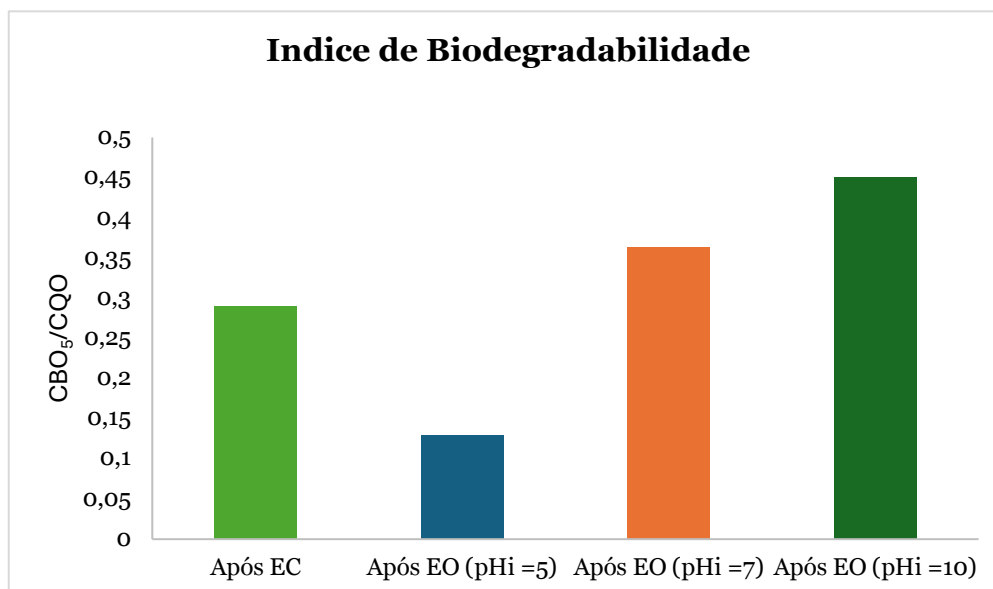


Figura 4.23 - Índice de biodegradabilidade dos ensaios combinados (EC+EO) a diferentes pHs.

Com a aplicação da corrente de 0,1 A:

- a pH = 10, a razão CBO₅/CQO foi igual a 0,45;
- a pH = 7, a razão CBO₅/CQO foi igual a 0,48;
- a pH = 5, a razão CBO₅/CQO foi aproximadamente 0,12.

Com estes resultados, é possível concluir que a melhor opção é a aplicação do processo combinado com o pH inicial do efluente (básico), uma vez que quanto mais ácido for o pH do efluente, maior será a concentração final de Ferro, superior ao limite legal de descarga, e a remoção de COT foi muito semelhante para os três ensaios a 3 pH diferentes. Ainda de referir que sempre que possível é de evitar a adição de mais

reagentes (necessários para alterações do pH natural) quer pelo custo adicional quer pelo aumento de produtos químicos no sistema.

Capítulo 5. Conclusões e perspectivas futuras

Ao longo deste trabalho foi estudada a eficiência do tratamento de um efluente têxtil real, através de dois processos: primeiramente utilizando o processo de eletrocoagulação e depois através de um processo combinado de eletrocoagulação seguido de eletrooxidação.

Relativamente à EC foi possível retirar as seguintes conclusões:

- A melhor diferença de potencial a ser aplicada é 2 V, porque foi para esta voltagem que se observou uma remoção de CQO maior;
- Os elétrodos mais eficazes são o par Fe-Aço, pois para as mesmas condições de ensaio (2 h, 2 V) tiveram uma eficácia superior ao par Al-Aço. Relativamente ao custo, embora tenham uma área mergulhada superior, tiveram um custo energético bastante inferior;
- A duração de EC a aplicar seria, do ponto de vista económico 1 h porque o consumo energético é menor do que as restantes durações, no entanto no final de 2 h a remoção de CQO é semelhante e existe uma menor concentração de ferro que pode ser justificada pela formação de maior quantidade de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ associada ao aumento de pH ao longo dos ensaios, verificando-se também uma melhor separação das fases;
- A melhor eficácia de remoção deu-se utilizando agitação e centrifugando as amostras no final, uma vez que com estas condições é mais fácil separar as lamas geradas para posterior tratamento do efluente;
- O pH inicial do processo não influencia significativamente a eficácia deste processo, uma vez que a taxa de remoção da CQO variou entre 47 e 53 % para os diferentes ensaios a pHs iniciais distintos;
- A melhor percentagem de remoção com o processo de EC obtida, com as melhores condições que foram estudadas foi de 69 %, ficando a $[\text{CQO}]_{\text{final}}$ igual a 389 mg L^{-1} , no entanto este valor é muito superior ao valor limite de descarga de CQO, na legislação portuguesa;
- Quanto à biodegradabilidade com as melhores condições de ensaio, a razão CBO_5/CQO corresponde a 0,29, tendo a amostra final uma baixa biodegradabilidade;
- A aplicação da EC no tratamento de efluentes têxteis na indústria poderá ser viável dado que o custo energético é relativamente baixo; o maior inconveniente é a formação de lamas, mas se se demonstrar que não apresentam toxicidade significativa poderão ser usadas como fertilizantes.

Como a concentração de CQO no final dos ensaios de EC foi superior ao limite de descarga permitido na legislação (150 mg L^{-1}), estudou-se a utilização de um processo combinado de EC com EO, tendo-se obtido as seguintes conclusões:

- As condições aplicadas na EO foram as seguintes: 6 h, 0,1 a 0,3 A, 300 rpm; BDD (ânodo) e aço (cátodo); 200 mL; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 9,5$. A corrente aplicada mais sustentável foi 0,1 A, porque embora se tenha obtido percentagens de remoção de CQO semelhantes nas três correntes testadas, verificou-se que a concentração de Fe em solução no final dos ensaios foi menor para a corrente mais baixa. Obteve-se valores de CQO finais menores que o valor legal de descarga, para todos os valores de intensidade de corrente estudados. Relativamente à influência do pH, apesar de não influenciar significativamente a remoção de CQO, o pH básico é o melhor para a redução da concentração de ferro. Verificasse, também, um grau de mineralização razoável no processo de EO;
- O pH mais ácido é aquele em que é necessário gastar menos energia, no entanto a diferença é pequena;
- Quanto à concentração de CBO_5 esta é maior ao fim do processo de EC do que nos combinados. A aplicação de correntes mais elevadas favorece a biodegradabilidade do efluente. Relativamente à importância do pH, o neutro favorece uma maior razão CBO_5/CQO mas a diferença para o básico é mínima. No caso do pH ácido, como a acidez não permite uma remoção de Fe tão fácil, a biodegradabilidade é muito baixa;
- As melhores remoções com o processo combinado foram obtidas, para a intensidade de corrente de 0,1 A e para o pH de 9,5; 92 %, para $[\text{CQO}]_{\text{final}}$ atingindo a valor de 131 mg L^{-1} e a remoção de COT foi de 79 %;
- A implementação do processo combinado a nível industrial requer maior consumo energético e um investimento inicial em ânodos maior; no entanto, o recurso a energias renováveis poderá no futuro colmatar parcialmente este problema.

Algumas perspetivas futuras são a realização destes ensaios a uma escala piloto e posteriormente a sua aplicação numa escala industrial e numa instalação têxtil. Outro plano para o futuro, será a procura de outros elétrodos mais sustentáveis, que permitam uma redução de custos e processos mais eficazes, como por exemplo o PbO_2 que são mais baratos que os de BDD.

Referências Bibliográficas

Abdelhay, A., Jum'ah, I., Albsoul, A., Abu Arideh, D., Qatanani, B., 2021. Performance of electrochemical oxidation over BDD anode for the treatment of different industrial dye-containing wastewater effluents. *J. Water Reuse Desalin.* 11, 110–121. <https://doi.org/10.2166/wrd.2020.064>

Abdessamad, N., Akrouf, H., Bousselmi, L., 2015. Anodic oxidation of textile wastewaters on boron-doped diamond electrodes. *Environ. Technol.* 36, 3201–3209. <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1056235>

Afanga, H., Zazou, H., Titchou, F.E., Rakhila, Y., Akbour, R.A., Elmchaouri, A., Ghanbaja, J., Hamdani, M., 2020. Integrated electrochemical processes for textile industry wastewater treatment: system performances and sludge settling characteristics. *Sustain. Environ. Res.* 30, 2. <https://doi.org/10.1186/s42834-019-0043-2>

Alfaro, M.A.Q., Ferro, S., Martínez-Huitle, C.A., Vong, Y.M., 2006. Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *J. Braz. Chem. Soc.* 17, 227–236. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000200003>

Al-Tameemi, H.M., Sukkar, K.A., Abbar, A.H., 2024. Treatment of petroleum refinery wastewater by a combination of anodic oxidation with photocatalyst process: Recent advances, affecting factors and future perspectives. *Chem. Eng. Res. Des.* 204, 487–508. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.03.004>

Anglada, Á., Urtiaga, A., Ortiz, I., 2009. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 1747–1755. <https://doi.org/10.1002/jctb.2214>

Bener, S., Bulca, Ö., Palas, B., Tekin, G., Atalay, S., Ersöz, G., 2019. Electrocoagulation process for the treatment of real textile wastewater: Effect of operative conditions on the organic carbon removal and kinetic study. *Process Saf. Environ. Prot.* 129, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.06.010>

Bharath, M., Krishna, B.M., Manoj Kumar, B., 2018. A Review of Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment. *Int. J. Chemtech Res.* 11, 289–302. <https://doi.org/10.20902/IJCTR.2018.110333>

Bharti, M., Das, P.P., Purkait, M.K., 2023. A review on the treatment of water and wastewater by electrocoagulation process: Advances and emerging applications. *J. Environ. Chem. Eng.* 11, 111558. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111558>

Boinpally, S., Kolla, A., Kainthola, J., Kodali, R., Vemuri, J., 2023. A state-of-the-art review of the electrocoagulation technology for wastewater treatment. *Water Cycle* 4, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.watcyc.2023.01.001>

Bouznif, S., Bali, M., 2021. Coupling of the coagulation/flocculation and the anodic oxidation processes for the treatment of textile wastewater. *Aqua* 70, 587–599. <https://doi.org/10.2166/aqua.2021.166>

Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A., 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal B- Environ.* 166–167, 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>

Carolina Espinoza, L., Candia-Onfray, C., Vidal, J., Salazar, R., 2021. Influence of the chemical nature of Boron-Doped diamond anodes on wastewater treatments. *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* 25, 100963. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100963>

Clematis, D., Panizza, M., 2021. Electrochemical oxidation of organic pollutants in low conductive solutions. *Curr. Opin. Electrochem.* 26, 100665. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100665>

De Maman, R., Behling, L., Da Luz, V.C., Dervanoski, A., Rosa, C.D., Pasquali, G.D.L., 2022. Oxidation of Textile Dye Through Electrocoagulation Process Using Scrap Iron Electrodes. *Water Air Soil Pollut.* 233, 90. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05564-2>

Decreto Lei 152/97, 1997. Ministério do Ambiente. Diário da República n.º 139/1997, Série I-A de 1997-06-19, 2959-2967

Fernandes, A., Pacheco, M.J., Ciríaco, L., Lopes, A., 2015. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. *Appl. Catal B-Environ.* 176–177, 183–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.052>

Garcia-Segura, S., Ocon, J.D., Chong, M.N., 2018. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. *Process Saf. Environ. Protect.* 113, 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>

Gasmi, A., Ibrahim, S., Elboughdiri, N., Tekaya, M.A., Ghernaout, D., Hannachi, A., Mesloub, A., Ayadi, B., Kolsi, L., 2022. Comparative Study of Chemical Coagulation and Electrocoagulation for the Treatment of Real Textile Wastewater: Optimization and Operating Cost Estimation. *ACS Omega* 7, 22456–22476. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01652>

Gümüş, D., 2023. Electrochemical Treatment of a Real Textile Wastewater Using Cheap Electrodes and Improvement in Cod Removal. *Water Air Soil Pollut.* 234, 301. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06313-9>

Jing, G., Ren, S., Gao, Y., Sun, W., Gao, Z., 2020. Electrocoagulation: A Promising Method to Treat and Reuse Mineral Processing Wastewater with High COD. *Water* 12, 595. <https://doi.org/10.3390/w12020595>

- Khandegar, V., Saroha, A.K., 2013. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. *J. Environ. Manage.* 128, 949–963. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>
- Kallawar, G.A., Bhanvase, B.A., 2023. A review on existing and emerging approaches for textile wastewater treatments: challenges and future perspectives. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 31, 1748–1789. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-31175-3>
- Kaur, P., Kushwaha, J.P., Sangal, V.K., 2018. Electrocatalytic oxidative treatment of real textile wastewater in continuous reactor: Degradation pathway and disposability study. *J. Hazard. Mater.* 346, 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.044>
- Kobyas, M., Gengec, E., Demirbas, E., 2016. Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chem. Eng. Process.* 101, 87–100. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.11.012>
- Kobyas, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, E., Oncel, M.S., 2011. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 77, 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.018>
- Louhichi, B., Gaied, F., Mansouri, K., Jeday, M.R., 2022. Treatment of textile industry effluents by Electro-Coagulation and Electro-Fenton processes using solar energy: A comparative study. *Chem. Eng. J.* 427, 131735. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131735>
- Moazeni, K., Mirzaei, M., Baghdadi, M., Torabian, A., 2023. Sequential Treatment of Textile Industry Wastewater Using Electrocoagulation and Photo electro-Fenton Processes. *Water Air Soil Pollut.* 234, 413. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06406-5>
- Mohamad, H.A.E.D., Hemdan, M., Bastawissi, A.A.E., Bastawissi, A.E.M., Panchal, H., Sadasivuni, K.K., 2021. Industrial wastewater treatment by electrocoagulation powered by a solar photovoltaic system. *Energy Sources Part A-Recovery Util. Environ. Eff.* 1–12. <https://doi.org/10.1080/15567036.2021.1950870>
- Moneer, A.A., Nemr, A.E., 2012. Electro-coagulation for textile dyes removal, in: *Non-Conventional Textile Waste Water Treatment*. Nova Science Publishers, Inc, pp. 161–204. ISBN: 978-1-62100-079-2

Okur, M.C., Akyol, A., Nayir, T.Y., Kara, S., Ozturk, D., Civas, A., 2022. Performance of Ti/RuO₂-IrO₂ electrodes and comparison with BDD electrodes in the treatment of textile wastewater by electro-oxidation process. *Chem. Eng. Res. Des.* 183, 398–410. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.05.016>

Pinto, C., Fernandes, A., Lopes, A., Nunes, M.J., Baía, A., Ciriaco, L., Pacheco, M.J., 2022. Reuse of Textile Dyeing Wastewater Treated by Electrooxidation. *Water* 14, 1084. <https://doi.org/10.3390/w14071084>

Pinto, C., Fernandes, A., Marques, A., Ciriaco, L., Miguel, R.A.L., Lopes, A., Pacheco, M.J., 2022. Reuse of wool dyeing wastewater after electrochemical treatment at a BDD anode. *J. Water Process. Eng.* 49, 102972. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102972>

Rai, P.K., Kant, V., Sharma, R.K., Gupta, A., 2023. Process optimization for textile industry-based wastewater treatment via ultrasonic-assisted electrochemical processing. *Eng. Appl. Artif. Intell.* 122, 106162. <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2023.106162>

Roy, S.V., Raychaudhuri, A., Behera, M., Neelancherry, R., 2023. Elimination of pharmaceuticals from wastewater using microbial fuel cell-based bio-electro-Fenton process. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28424-w>

Sales Solano, A.M., Costa De Araújo, C.K., Vieira De Melo, J., Peralta-Hernandez, J.M., Ribeiro Da Silva, D., Martínez-Huitle, C.A., 2013. Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology. *Appl. Catal B-Environ.* 130–131, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.023>

Särkkä, H., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2015. Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review. *J. Electroanal. Chem.* 754, 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.06.016>

Sikarwar, D., Bashir, Y., Sharma, N., Rasheed, A., Das, S., 2024. Critical perspective on the elimination of emerging contaminants from industrial wastewater via microbial electrochemical technologies. *CLEAN Soil Air Water* 2300346. <https://doi.org/10.1002/clen.202300346>

Sutanto, Warnasih, S., Mulyati, A.H., Intan, Y.M., 2021. Application of continuous system electrocoagulation method for textile industry wastewater treatment. *J. Phys.: Conf. Ser.* 1882, 012111. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1882/1/012111>

Tarr, M.A. (Ed.), 2003. Chemical degradation methods for wastes and pollutants, Environmental science and pollution control series. Marcel Dekker, New York. ISBN:978-0-8247-4307-9.

Tegladza, I.D., Xu, Q., Xu, K., Lv, G., Lu, J., 2021. Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal. *Process Saf. Environ. Protect.* 146, 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.048>

United Nations Environment Programme, 2023. Sustainability and Circularity in the textile Value Chain – A Global Roadmap Textile Value Chain. <https://doi.org/10.59117/20.500.11822/42580>

Vajnhandl, S., Valh, J.V., 2014. The status of water reuse in European textile sector. *J. Environ. Manage.* 141, 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.03.014>

Yakameran, E., Bhatt, P., Aygun, A., Adesope, A.W., Simsek, H., 2023. Comprehensive understanding of electrochemical treatment systems combined with biological processes for wastewater remediation. *Environ. Pollut.* 330, 121680. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121680>

Yan, B., Dai, Y., Xin, L., Li, M., Zhang, H., Long, H., Gao, X., 2024. Research progress in the degradation of printing and dyeing wastewater using chitosan based composite photocatalytic materials. *Int. J. Biol. Macromol.* 263, 130082. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130082>

Zazou, H., Afanga, H., Akhouairi, S., Ouchtak, H., Addi, A.A., Akbour, R.A., Assabbane, A., Douch, J., Elmchaouri, A., Duplay, J., Jada, A., Hamdani, M., 2019. Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. *J. Water Process. Eng.* 28, 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.006>