

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Sara André Teles

**TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERRO DE
RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS ATRAVÉS DE
ELETRO-OXIDAÇÃO**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e pelo Engenheiro António José dos Santos Rodrigues apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2022

Sara André Teles

**TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERRO DE RESÍDUOS
SÓLIDOS URBANOS ATRAVÉS DE ELETRO-OXIDAÇÃO**

Estágio Curricular realizado na empresa VentilAQUA

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e o Engenheiro António José dos Santos Rodrigues e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro 2022



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Agradecimentos

Uma vez finalizada esta etapa da minha vida e porque acredito que aquilo que nos caracteriza é a espontaneidade, essência e integridade na construção das relações humanas, é com profunda gratidão que reconheço a sorte que tenho nas pessoas que me acompanharam ao longo deste caminho. Por serem a fonte de toda a força, ânimo e felicidade durante os últimos 5 anos, obrigada!

Agradeço à VentilAQUA, em especial ao Engenheiro Carlos Oliveira, pela oportunidade e pronta disponibilidade em me receber, por todas as sugestões e apoio prestado desde o início e pelo exemplo do que é ser um Engenheiro Químico.

Aos meus orientadores, à Professora Margarida Quina e ao Engenheiro António Rodrigues, por todo o conhecimento transmitido, rigor exigido, compreensão e dedicação investida neste trabalho. Ao Amir, por toda a paciência durante os dias de trabalho no laboratório e pela simpatia constante no esclarecimento de dúvidas.

A todos os meus professores e amigos do Departamento de Engenharia Química, que viveram comigo este caminho, ajudaram-me a lidar com todas as dificuldades e, acima de tudo, a reconhecer os pilares para ser um excelente engenheiro: trabalho, dedicação e integridade profissional.

À maior sorte que tenho na vida, o meu grupo de amigos de Coimbra. Qualquer que seja a distância, estão sempre comigo e são o meu maior motivo de alegria.

Às pessoas mais importantes, a minha família, em especial os meus Pais, o meu Irmão e os meus queridos Avós, que vivem para celebrar as minhas conquistas. Por serem o meu maior apoio, fonte de amor e inspiração, sem os quais não seria quem sou hoje.

A ti, Tins, meu querido amigo. A falta que me fizeram as tuas brincadeiras para me obrigares a ir escrever a tese. Sei que estás a celebrar comigo. Tudo por ti e tudo para ti.

A todos, os meus sinceros e amigos agradecimentos,

Sara

Resumo

A deposição de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) em aterros sanitários constitui um dos maiores desafios e adversidades aos ecossistemas, pela facilidade de se produzirem águas lixiviantes com elevada carga orgânica, contaminadas com poluentes e com compostos recalcitrantes. Estes lixiviados devem ser devidamente tratados antes de serem descarregados para o meio ambiente e dadas as suas características, não podem ser tratados apenas com recurso aos métodos biológicos.

Neste sentido, este trabalho, realizado laboratorialmente na empresa VentilAQUA, tem como objetivo avaliar um processo eletroquímico, mais especificamente a eletro-oxidação, como solução de tratamento de lixiviados de aterros de RSU. As amostras de lixiviado em estudo resultam de diferentes aterros e foram submetidas a diferentes ensaios, onde foram avaliados os parâmetros mais relevantes ao processo. Nesse âmbito, recorrendo a um reator com volume útil igual a 600 mL e a Ânodos Dimensionalmente Estáveis (*Dimensionally Stable Anodes*- DSA), pretendeu-se estudar o efeito do tempo de operação ($60 \text{ min} < t < 120 \text{ min}$), a influência da densidade de corrente ($5 \text{ mA/cm}^2 < J < 29 \text{ mA/cm}^2$), o número de elétrodos ($N=3$ e $NE=5$) e o efeito que a carga poluente de cada amostra tem na eficiência do processo de eletro-oxidação.

Da análise dos resultados, verificou-se que o processo é favorecido com o aumento da densidade de corrente e com o aumento do número de elétrodos, chegando a atingir percentagens de remoção de N-*Kjeldahl* superiores a 90% em 60 min. A remoção de carência química de oxigénio (*Chemical Oxygen Demand* – COD) não foi tão eficaz e verificou-se uma menor velocidade de remoção relativamente ao N-*Kjeldahl*, alcançando 68% como máximo de remoção, sendo que na maioria dos ensaios as percentagens de remoção de COD rondaram os 25%.

Analisou-se ainda o custo energético, em particular, o custo referente à remoção de azoto, tendo-se, assim optado pela solução ótima de operação: $t = 60 \text{ min}$; $J = 15 \text{ mA/cm}^2$; $NE = 5$. Esta hipótese culminou a resultados plausíveis a custo acessível, variável entre 1,58–5,10€/kg N removido.

Para lixiviados com elevada carga orgânica verificou-se que será necessário aplicar-se um pré-tratamento, que permitirá uma maior eficiência do processo de eletro-oxidação. De salientar, que no final deste trabalho, as amostras de lixiviado foram ainda sujeitas a um tratamento biológico, realizado no âmbito de outro projeto na empresa VentilAQUA.

Na sua generalidade, o processo de eletro-oxidação deste trabalho apresentou as eficiências aceitáveis, podendo vir a ser implementado no futuro à escala industrial.

Palavras-chave: Lixiviados de aterro; Resíduos Sólidos Urbanos; Eletro-oxidação; Remoção de Azoto Total; Remoção de carga orgânica

Abstract

The disposal of Municipal Solid Waste (MSW) in sanitary landfills is one of the main challenges and adversities to the ecosystems due to the leachate formation with a high organic charge, containing pollutants and recalcitrant compounds. These leachates must be dully treated before released onto the environment. Considering their characteristics, biological methods are not efficient to treat leachates from landfills.

This study, supported by VentilAQUA laboratories, aims to evaluate an electrochemical process — electrooxidation, to depurate leachates formed in landfill from MSW. The leachate samples used in this study were collected in different landfills and were subject to diverse experiments, in which the most relevant parameters to the process were evaluated. Thus, by using a reactor with a useful volume of 600 mL and Dimensionally Stable Anodes (DSA), it was possible to study the operation time ($60 \text{ min} < t < 120 \text{ min}$), the current density ($5 \text{ mA/cm}^2 < J < 29 \text{ mA/cm}^2$), the number of operating electrodes ($N=3$ and $NE=5$), and the effect of polluting load.

Through the analysis of the results, it was verified that the process is favored with the increase of both the current density and electrode number, reaching percentages of *N-Kjeldahl* removal superior to 90% after 60 minutes. The removal efficiency of *Chemical Oxygen Demand* (COD) did not reach these values and its rate of removal was inferior comparative to *N-Kjeldahl*, obtaining 68% as the maximum percentage efficiency, however the overall were around 25%.

Furthermore, the energetic cost of nitrogen removal was analyzed, reaching the following optimal operating condition: $t=60 \text{ min}$, $J= 15 \text{ mA/cm}^2$; $NE=5$ at an affordable cost ranging from 1.58–5.10 €/kg N removed.

It was also verified that for high organic load in the leachates, a pre-treatment will be required to attain higher efficiency. By the end of this study, the leachate samples were also treated through a biological treatment, in the scope of another VentilAQUA project, where good results were achieved.

Globally, the implemented process of electrooxidation presented good efficiencies and may be implemented in the future at an industrial scale.

Keywords: Landfill leachate; Municipal Solid Waste; Electrooxidation; Total nitrogen removal; Organic load removal

Índice

Resumo.....	i
Abstract	iii
Índice.....	v
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	ix
Abreviaturas	xi
1. Introdução.....	1
1.1 Motivação e âmbito	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Estrutura da dissertação.....	2
2. Enquadramento e fundamentos teóricos	5
2.1 Empresa VentilAQUA	5
2.2 Resíduos de Sólidos Urbanos	5
2.3 Lixiviados de aterros de RSU.....	8
2.4 Caracterização de lixiviados.....	10
2.5 Legislação	12
2.6 Sistemas de tratamento de efluentes	13
2.7 Processo de eletro-oxidação.....	15
2.7.1 Ânodos dimensionalmente estáveis	20
2.7.2 Remoção do azoto	21
2.7.3 Influência da densidade de corrente	23
2.7.4 Influência do pH.....	23
2.7.5 Influência da condutividade elétrica	25
2.7.6 Configuração dos elétrodos	26
3. Estado da Arte	27
4. Materiais e Métodos.....	31
4.1 Materiais	31
4.2 Instalação laboratorial de eletro-oxidação	32
4.3 Procedimento experimental	32
4.4 Métodos analíticos.....	33
5. Resultados e discussão.....	36
5.1 Caracterização do lixiviado	36
5.2 Tratamento do lixiviado por eletro-oxidação	38

5.2.1	Efeito do tempo de operação.....	39
5.2.2	Efeito da densidade de corrente	40
5.2.3	Influência do número de elétrodos	48
5.2.4	Influência do tipo de amostra	49
5.3	Análise económica	52
6.	Conclusões e trabalho futuro	54
	Referências	56

Índice de Figuras

Figura 2.1: Produção e capitação de resíduos urbanos em Portugal continental (Fonte: Agência Portuguesa Do Ambiente).....	7
Figura 2.2: Evolução dos Resíduos Urbanos por operação de gestão, em Portugal (Fonte: Agência Portuguesa Do Ambiente).....	7
Figura 2.3 - Ilustração do tratamento de lixiviados de aterro de RSU através de processos biológicos.	9
Figura 2.4: Quantidade de NH_3 e de NH_4^+ em função do pH (Kunz & Mukhtar, 2016).....	12
Figura 2.5 - Representação simplificada do sistema de eletro-oxidação.	16
Figura 2.6 - Representação esquemática da oxidação direta e da oxidação indireta no processo de eletro-oxidação.	17
Figura 2.7: Diagrama de Pourbaix do azoto para $T= 25^\circ\text{C}$ (Rieger, 1994).....	22
Figura 2.8: Gama de valores de pH onde predominam as diferentes espécies de cloro ativo. Fonte: (Deborde & von Gunten, 2008).	24
Figura 4.1: Ilustração do ânodo DSA utilizado no processo de eletro-oxidação.....	31
Figura 4.2 - a) Esquema simplificado da instalação para uma configuração de 5 eléctrodos b) instalação do sistema em laboratório.	32
Figura 4.3 - Medidores de leitura de a) pH; b) ORP e de c) CE.....	33
Figura 4.4 - Digestor de amostras.	34
Figura 4.5 - Espectrofotómetro utilizado nas amostras laboratoriais.	34
Figura 5.1 - Abordagem global em avaliação pela VentilAQUA para tratamento de lixiviados de aterro de RSU.....	36
Figura 5.2 - Aparência do lixiviado AL3 recebido em laboratório.....	37
Figura 5.3: Evolução temporal de COD ($\text{mg O}_2/\text{L}$) para a amostra AL1 com 15, 23 e 29 mA/cm^2 ($\text{NE} =5$, $t=120$ min).....	39
Figura 5.4: Evolução temporal de N-Kjeldahl ($\text{mg N}/\text{L}$) para a amostra AL1 com 15, 23 e 29 mA/cm^2 ($\text{NE} =5$, $t=120$ min).....	39
Figura 5.5: Evolução dos parâmetros a) pH, b) CE, c) ORP, d) N-Kjeldahl e e) COD com o aumento da densidade de corrente ($\text{NE}=5$, $t=60$ min).	42
Figura 5.6: Evolução da cor do lixiviado AL2 a 15 mA/cm^2 com $\text{NE} =5$ para a) $t= 0$ min, b) $t= 10$ min, c) $t= 20$ min, d) $t= 30$ min, e) $t= 40$ min, f) $t= 50$ min, g) $t=60$ min.....	43
Figura 5.7: Espuma formada ao fim de 15 min de eletro-oxidação do lixiviado AL2 ($\text{NE}=5$ e $J=15$ mA/cm^2).....	44

Figura 5.8: Evolução temporal do N-Kjeldahl (mg N/L) na amostra AL3 para 15 e 23 mA/cm ² (NE =5, t=60 min).	45
Figura 5.9: Evolução temporal de N-NH ₄ ⁺ (mg N-NH ₄ ⁺ /L) na amostra AL3 para 15 e 23 mA/cm ² (NE =5, t=60 min).	45
Figura 5.10: Evolução temporal da COD (mg O ₂ /L) na amostra AL3 para 15 e 23 mA/cm ² (NE =5, t=60 min).	45
Figura 5.11: Evolução temporal do N-Kjeldahl (mg N/L) com a amostra AL1 para 15, 23 e 29 mA/cm ² (NE=5, t=60 min).	47
Figura 5.12: Evolução temporal do COD (mg O ₂ /L) com a amostra AL1 para 15, 23 e 29 mA/cm ² (NE=5, t=60 min).	47
Figura 5.13 - Espuma formada na amostra AL5 (J= 15 mA/cm ² , NE=5, t=30min).	51
Figura 5.14: Evolução da cor do lixiviado AL5 a) no início do processo e b) no final do processo (t=60 min, J= 15 mA/cm ² , NE=5).	51

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Exemplos de diferentes caracterizações gerais de lixiviados (Renou et al., 2008; Vaverková, 2019; Kjeldsen et al., 2002).....	10
Tabela 2.2: Estados de oxidação do azoto com a respetiva fórmula molecular e nome da espécie.	11
Tabela 2.3: Legislação relativa à descarga de águas residuais, de acordo com o Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto.....	13
Tabela 3.1: Resultados da literatura relativos à aplicação de eletro-oxidação a efluentes.	28
Tabela 4.1: Amostras de lixiviados estudadas e respetivos aterros de recolha.....	31
Tabela 5.1: Caracterização dos lixiviados estudados em laboratório.	37
Tabela 5.2: Condições operatórias dos ensaios realizados.....	38
Tabela 5.3: Caracterização inicial e final do lixiviado AL2 a 5, 15, 23 e 29 mA/cm ² (NE =5, t=120 min).....	41
Tabela 5.4: Resultados obtidos através do processo de eletro-oxidação com a amostra AL3 a 15 e 23 mA/cm ² (NE =5, t=60 min).	44
Tabela 5.5: Resultados obtidos através do processo de eletro-oxidação com a amostra AL1 a 15, 23 e 29 mA/cm ² (NE=5, t=60 min).....	47
Tabela 5.6: Resultados obtidos através do processo de eletro-oxidação com a amostra AL1 com 3 e 5 elétrodos (J= 15mA/cm ² , t= 60 min).....	49
Tabela 5.7: Caracterização dos lixiviados AL1 a AL6 (J= 15 mA/cm ² , NE=5, t=60 min).	50
Tabela 5.8: Resultados obtidos através do processo de eletro-oxidação com as amostras AL1 a AL6 (J=15 mA/cm ² , NE= 5, t=60 min).	50
Tabela 5.9: Análise Económica do custo por cada kg de azoto removido para diferentes intensidades e configurações de elétrodos.	52
Tabela 5.10: Intervalo de custos para a remoção de N-NH ₄ ⁺ consoante a tecnologia aplicada (Menkveld & Broeders, 2018).	53

Abreviaturas

APA	Agência Portuguesa do Ambiente
BDD	<i>Boron Doped Diamond</i>
BOD	<i>Biological Oxygen Demand</i>
CE	Condutividade Elétrica
COD	<i>Chemical Oxygen Demand</i>
DSA	<i>Dimensionally Stable Anodes</i>
ETAL	Estações de tratamento de águas lixiviantes
N-Kjeldahl	<i>Total Kjeldahl Nitrogen</i>
N-NH ₄ ⁺	Amónio
N-NO ₃ ⁻	Nitratos
OAP	<i>Oxidation Advanced Processes</i>
ORP	<i>Oxidation Reduction Potential</i>
PERSU	Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos
RSU	Resíduos de Sólidos Urbanos
SST	Sólidos Suspensos Totais
TOC	<i>Total Organic Carbon</i>
VLE	Valor Limite de Emissão

1. Introdução

1.1 Motivação e âmbito

O planeta Terra é conhecido como “planeta azul”, uma vez que cerca de 70% da sua superfície está coberta por água, sendo 97% água salgada e 3% água doce. Adicionalmente, todas as formas conhecidas de vida dependem da água, maioritariamente, para a obtenção de matéria-prima para a produção de vários bens de consumo final e intermediário e também como elemento representativo de valores sociais e culturais. O desenvolvimento sustentável do nosso planeta passa obrigatoriamente pela preservação dos recursos hídricos e, em particular, a água doce.

Segundo as Nações Unidas, globalmente, cerca de 80% das águas residuais não são tratadas e regressam aos ecossistemas, com poluentes, por vezes em concentrações inaceitáveis. Pelo menos 2 mil milhões de pessoas usam uma fonte de água potável contaminada, o que representa um quarto da população ainda sem acesso a água própria para consumo. Estes números têm implicações no número de mortes e doenças provocadas, podendo representar cerca de 2,2 % das causas de mortes a nível mundial (Our World in Data).

O cenário de má condição da água não se limita apenas a países subdesenvolvidos. Mesmo nos Estados Unidos e na maioria dos países da Europa, onde existe um esforço para o tratamento da água com infraestruturas e com processos avançados implementados, o tratamento da água e a sua obtenção na forma desejada continua a ser um fator preocupante para as indústrias e para a sociedade (National Geographic Society). A falta de recursos humanos, os elevados consumos de energia, a elevada produção de lama dos tratamentos e a carência de espaços físicos para tratar os efluentes que sejam aceitáveis pelos habitantes locais são os maiores desafios na atualidade para que se proceda ao tratamento de águas residuais de modo correto (Pearce, 2007).

A par disto, os métodos desenvolvidos revelam ainda algumas lacunas no que toca a remoção dos compostos contaminantes e por vezes, chegam a criar ainda mais conflitos com os ecossistemas, como é o caso dos aterros sanitários. Na prática, os aterros sanitários são infraestruturas fáceis de operar e com baixos custos para receber, por exemplo, os resíduos sólidos urbanos (RSU). Contudo, este método de tratamento de resíduos tem a desvantagem de gerar lixiviados com elevada carga poluente, e que por isso, requerem tratamento antes de serem descarregados no meio ambiente. Atualmente, os lixiviados são tratados recorrendo a métodos biológicos e físico-químicos. No entanto, a eficiência de muitos desses métodos continua a não ser aceitável, requerendo elevadas quantidades de energia e, por isso, também altos custos.

Nos últimos anos, devido à necessidade de se desenvolverem novos métodos para o tratamento de águas residuais, o estudo da eletro-oxidação tem vindo a progredir e os resultados têm sido muito vantajosos e mostram ser capazes de superar algumas das barreiras físicas e químicas, reduzindo a concentração de compostos contaminantes. Neste contexto, o processo de eletro-oxidação é o objeto de estudo nesta dissertação, no sentido de dar um contributo para a melhoria do seu desempenho para o tratamento de lixiviados de aterro. Os estudos experimentais foram desenvolvidos no laboratório da empresa VentilaQUA, que teve um papel central na concretização deste Estágio Curricular.

1.2 Objetivos

O objetivo do presente trabalho é o estudo do tratamento de lixiviados de aterro de resíduos sólidos urbanos (RSU) através de processos eletroquímicos, em particular através de processos de eletro-oxidação. Neste contexto, pretende avaliar-se, em particular, a eficiência da remoção da matéria orgânica e do azoto total através da eletro-oxidação.

De modo a concretizar este objetivo, procedeu-se de acordo com as seguintes etapas:

- Caracterização de várias amostras de lixiviado de aterro de RSU, tendo em vista o conhecimento das suas principais propriedades e variabilidade;
- Investigação da influência dos principais parâmetros operatórios da eletro-oxidação (tempo de operação, densidade de corrente elétrica, número de elétrodos e concentração inicial de matéria orgânica e de azoto total);
- Avaliação económica do processo de eletro-oxidação como método de tratamento de lixiviados de aterro.
- Proposta de uma configuração para o reator de eletro-oxidação nas condições operatórias ótimas;

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação está dividida em 5 capítulos, iniciando-se o primeiro com uma contextualização do estágio e do trabalho desenvolvido, com os respetivos objetivos e fundamentos que motivaram a realização deste trabalho.

No capítulo dois apresenta-se um enquadramento teórico do tema em análise, de forma a justificar a posterior componente prática aplicada, bem como os resultados obtidos.

No capítulo três evidencia-se o estado da arte, onde é feita uma exposição geral dos estudos já realizadas nesta área, bem como em áreas com objetivos e processos de aplicação semelhantes, fazendo referência aos métodos alternativos e aplicados no tratamento de lixiviados nos dias de hoje.

No quarto capítulo são descritos os materiais e métodos relativos à parte prática e à instalação experimental realizado ao longo do estágio, onde foram realizados os estudos de eletro-oxidação. Em particular, são referidos os materiais, as técnicas analíticas e o procedimento experimental implementado.

No quinto capítulo são apresentados os resultados e a discussão dos mesmos e é efetuada uma análise pormenorizada, tendo em vista os objetivos estabelecidos para este trabalho.

Por fim, no capítulo seis são resumidas as conclusões e apresentadas algumas sugestões de possíveis trabalhos futuros para a melhoria dos resultados obtidos.

(Esta página foi intencionalmente deixada em branco)

2. Enquadramento e fundamentos teóricos

2.1 Empresa VentilAQUA

A VentilAQUA, situada em Antanhol, Coimbra, foi fundada em 1997 por Carlos Oliveira e Francisco Oliveira, ambos engenheiros químicos, e conta hoje com mais 20 colaboradores e com um mercado internacional em mais de 60 países espalhados pelos cinco continentes.

A empresa foi criada com o intuito de preservar um dos recursos mais essenciais à vida humana: a água. Focou-se, assim, na integração de tecnologia de ponta no tratamento e reutilização de águas residuais industriais e domésticas (VentilAQUA Blue) bem como na esterilização e desinfecção de águas para a saúde pública (VentilAQUA White).

Este trabalho insere-se na vertente da VentilAQUA Blue, onde já há mais de 20 anos, que têm sido investigadas soluções nesta área com tecnologias patenteadas. Destas tecnologias, destacam-se as tecnologias químicas, biológicas e eletroquímicas, onde é integrado este trabalho.

No âmbito da área eletroquímica, a empresa tem-se focado na integração da eletrocoagulação, flotação e ozonólise, tendo vindo a desenvolver investigação ao nível dos processos de eletro-oxidação de poluentes. Estes processos encontram-se ainda pouco desenvolvidos e aplicados à escala industrial, mas apresentam grande potencial de sucesso, devido à eficácia e eficiência dos mesmos. É neste contexto de oportunidade que é desenvolvido o presente trabalho, com vista a explorar e operacionalizar o método de tratamento de águas, especificamente de lixiviados formados em aterros de RSU através de processos de eletro-oxidação, de modo a que, num futuro breve a indústria de tratamento de águas residuais disponha de um método de tratamento mais sustentável e em alinhamento com os objetivos e preocupações da Agenda 2030 das Nações Unidas.

2.2 Resíduos de Sólidos Urbanos

Desde a Antiguidade que a formação e decomposição de resíduos no meio ambiente é uma realidade incontornável e determinante no quotidiano da nossa civilização. Nos dias de hoje, são diversas as atividades que levam à acumulação e deposição de resíduos e de efluentes no meio ambiente. De facto, os impactes negativos do meio ambiente resultantes de más práticas de gestão são cada vez mais evidentes, havendo, contudo, uma preocupação crescente por parte da sociedade em proteger o planeta Terra.

A atividade industrial gera diariamente uma multiplicidade de poluentes, por exemplo compostos organoclorados, pesticidas, medicamentos, nitratos, microplásticos, fosfatos e até mesmo substâncias radioativas, que acabam por ser descarregados na natureza. Estes poluentes em concentrações acima dos valores aceitáveis, tornam as águas impróprias para o consumo final (Vaverková, 2019). Segundo o Decreto-Lei n.º 102-D/2020, de 10 de dezembro de 2020, foi aprovado o regime geral da gestão de resíduos, o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro e foi alterado o regime jurídico da deposição de resíduos, transpondo as Diretivas (EU) 2018/849, 2018/850, 2018/851 e 2018/852. Com esta atualização pretende-se promover a economia circular, que visa a reutilização dos produtos, a minimização do uso dos recursos naturais e a redução dos resíduos e emissões de CO₂, prolongando a vida útil dos materiais. De igual modo, promove-se reutilização dos produtos, em vez dos produtos de utilização única, considerando primordialmente a minimização da produção de resíduos. Neste sentido, são introduzidas normas tanto a nível de desperdício alimentar, como a nível de produção de resíduos urbanos e é incentivada a promoção da sua reutilização.

Os RSU surgem como “resíduos provenientes de habitações bem como outros resíduos que, pela sua natureza ou composição, sejam semelhantes aos resíduos provenientes de habitações” e, apesar de serem classificados como não perigosos, são produzidos em elevadas quantidades e requerem uma gestão adequada. Assim, os aterros sanitários são uma modalidade de confinamento de resíduos no solo, em local especialmente preparado, impermeabilizado com sistemas de recolha, de tratamento e com a monitorização de efluentes líquidos e gasosos. Em comparação com outros métodos como a incineração, a compostagem, o tratamento mecânico e biológico (TMB), a valorização orgânica, valorização energética, e valorização material, os aterros sanitários indicam ser a alternativa mais económica e de fácil aplicabilidade para a gestão dos RSU, mas com fortes preocupações dado o impacto na saúde pública e no meio ambiente.

Por ano, são produzidos cerca de 1.3 bilhões de toneladas de RSU em todo o Mundo e as expectativas são de progressivo aumento nos próximos anos (Lippi et al., 2018). O cenário em Portugal é também preocupante. A **Figura 2.1** mostra a quantidade total de RSU produzidos em Portugal continental desde 2010 a 2020 e a **Figura 2.2** ilustra a evolução dos RSU por operação de gestão. Neste contexto, pode verificar-se que 2010 a 2013, a quantidade de resíduos urbanos gerados diminui tendencialmente, atingindo 1,25 kg de produção por habitante/dia. Nos últimos anos, o cenário é preocupante, verificando-se um aumento evidente dos resíduos gerados. Assim, a **Figura 2.1** mostra que cada português produz, em média, 1,4 kg por dia, ou seja, cerca de 500 kg de RSU por ano, representando valores acima da média europeia. A Agência Portuguesa do Ambiente (APA) reporta que foram produzidas em Portugal, em 2020, cerca de 5 milhões de toneladas de RSU e cerca

de 41% ainda está a ser depositado diretamente em aterros sanitários, o que ainda não satisfaz com os objetivos pretendidos a nível nacional, que idealmente deveriam equivaler a uma percentagem de 35% (Lusa, 2021).

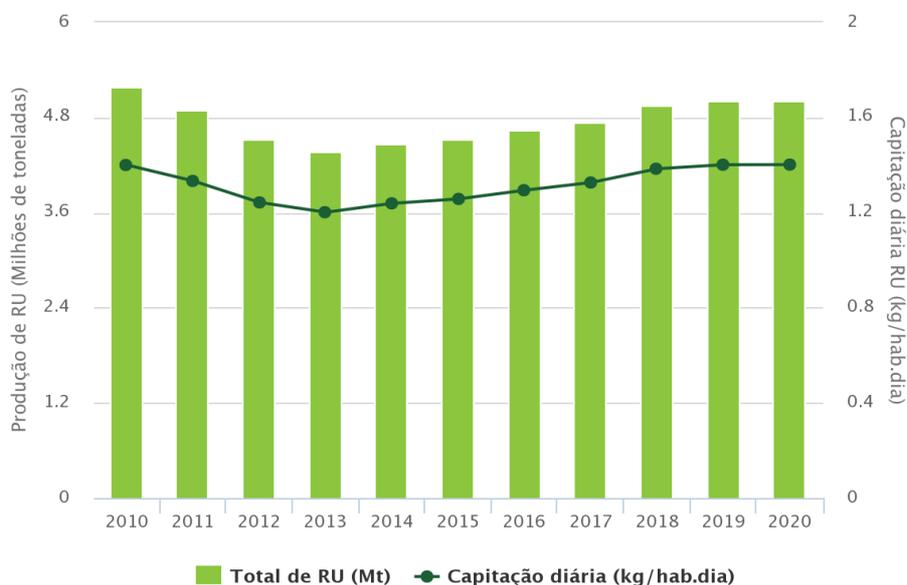


Figura 2.1: Produção e captação de resíduos urbanos em Portugal continental (Fonte: Agência Portuguesa Do Ambiente).

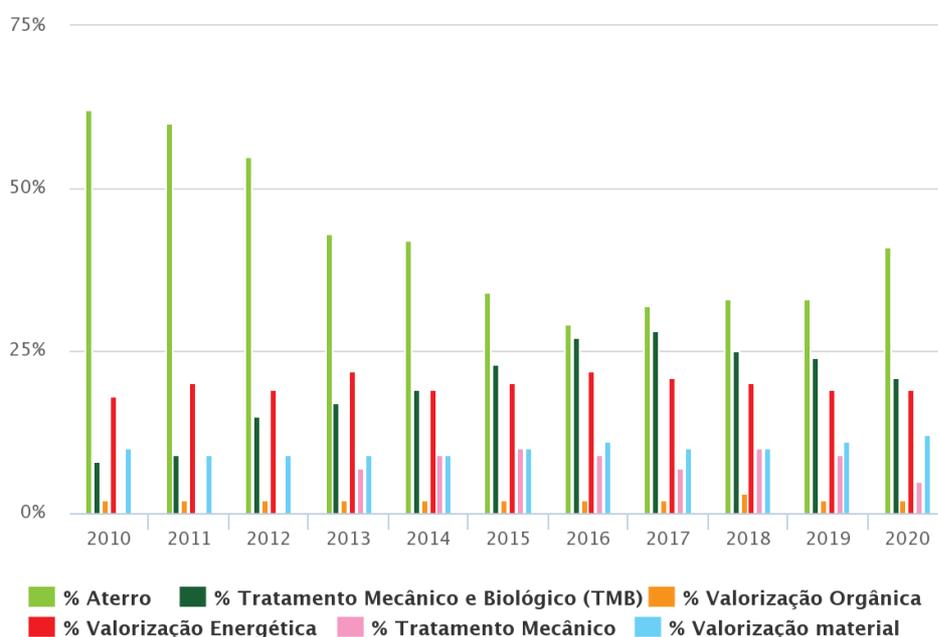


Figura 2.2: Evolução dos Resíduos Urbanos por operação de gestão, em Portugal (Fonte: Agência Portuguesa Do Ambiente).

Ainda que a **Figura 2.2** reflita um aumento desfavorável da deposição em aterro no último ano apresentando (dado à instalação da pandemia COVID-19), tem-se notado, ao longo dos anos, um decréscimo da quantidade de resíduos depositados em aterro e um esforço de implementação de outras alternativas, como o tratamento mecânico e a valorização material.

Em países como a Bélgica, Alemanha, Dinamarca e Malásia, os valores da totalidade de RSU existentes depositados em aterro variam bastante, desde cerca de 1% para a Bélgica até 94,5% para a Malásia (Vaverková, 2019). Segundo a Eurostat, em 2018, a nível global, cerca de 38,5% dos RSU foram depositados em aterro. Ainda que seja o método mais aplicado e a opção mais económica para a gestão dos RSU, está longe de ser o ideal para a eliminação destes resíduos, constituindo a última opção na hierarquia da “gestão dos resíduos”.

Neste sentido, o Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos (PERSU), atualizado periodicamente e de responsabilidade da APA, tem vindo a propor metas a alcançar para controlar as condições de deposição e decomposição dos resíduos com vista à sua preparação para reutilização e reciclagem. Contudo, mesmo com várias medidas adotadas, Portugal não conseguiu atingir nenhuma das metas impostas na diretiva do PERSU em 2020, que visavam a diminuição da produção de resíduos. Desses resíduos ainda mais foram para aterro, não se tendo alcançado igualmente as metas de reciclagem (Lusa, 2021). Assim, é necessário implementar, desenvolver e inovar tratamentos apropriados, de forma a não comprometer o meio ambiente e a saúde pública.

Nos aterros sanitários, os RSU sofrem uma enorme variedade de transformações físico-químicas e biológicas, levando à produção do efluente denominado de lixiviado. Os lixiviados constituem uma das maiores preocupações dos aterros de RSU, devido ao seu potencial e impacto negativo na saúde pública e em particular no meio ambiente.

2.3 Lixiviados de aterros de RSU

Os lixiviados são efluentes líquidos que se formam através do contacto de água com a massa de resíduos sólidos depositados em aterro. A água que percola através dos resíduos pode estar inicialmente já contida nestes, ou pode dever-se à precipitação (água da chuva) sobre a massa de resíduos, ou da infiltração de águas subterrâneas pré-existentes. Como resultado do processo de biodegradação da matéria orgânica dos resíduos e da infiltração de águas pluviais que solubilizam componentes orgânicos e inorgânicos, formam-se lixiviados com elevada carga poluente. Na **Figura 2.3** mostra-se o tratamento do lixiviado de aterro através de lamas biológicas ativadas na Estação de Tratamento de Águas Lixiviantes (ETAL).



Figura 2.3 - Ilustração do tratamento de lixiviados de aterro de RSU através de processos biológicos.

A quantidade e qualidade de lixiviado gerado depende de diversos fatores, referentes aos resíduos (composição, densidade e teor de humidade), ao clima (precipitação, escoamento superficial, temperatura e estações do ano) e ao sistema operacional (profundidade, idade do aterro e o nível de compactação das camadas de RSU). Deste modo, os lixiviados de aterro são conhecidos por serem efluentes difíceis de tratar, sobretudo, por possuírem elevados valores de carência química de oxigénio (COD) e de carência bioquímica de oxigénio (BOD), pelo alto teor de poluentes como metais pesados, azoto, especificamente o amónio (N-NH_4^+), cloretos, e nitratos (N-NO_3^-) com elevado impacto no meio ambiente. Dentro destes poluentes, predomina a quantidade de azoto total, que pode provocar processos de eutrofização em sistemas aquáticos e a consequente perturbação na fauna e flora presente nesse meio. A matéria orgânica dissolvida é também um fator importante e pode ser quantificada através da COD, que engloba compostos como ácidos, álcoois, aldeídos, ácidos gordos voláteis e outros compostos orgânicos refratários aos processos biológicos. Recentemente, a literatura mostra que existem alguns compostos orgânicos que apesar de estarem a baixas concentrações, devem ser tidos em atenção, tais como antibióticos, substâncias fluorosurfactantes (*per e polyfluoroalkyl substances* – PFAs) e microplásticos. A presença destes tem elevada relevância no tipo de tratamento a proceder, caracterizando este tipo de tratamentos como complexos e um desafio exigente para as indústrias (Golwala et al., 2022).

Os lixiviados podem permanecer vários anos em aterro e é natural que com o avanço do tempo a quantidade de matéria biodegradável disponível diminua, tornando-se mais biorefratária. Do mesmo modo, a matéria orgânica resistente vai aumentando também à medida que o tempo de vida do aterro aumenta. Assim, os lixiviados dos aterros de baixa idade (aproximadamente menos de 5 anos) são os mais fáceis de tratar biologicamente, e os restantes poderão requerer muitas vezes processos físico-químicos (Teng et al., 2021).

2.4 Caracterização de lixiviados

Em geral, os lixiviados são caracterizados por parâmetros convencionais como a COD, o Azoto Total, $N-NH_4^+$, pH e cloretos, compreendidos numa gama de valores muito variada. Esta ampla gama de valores e a diversidade de diferentes lixiviados existentes torna difícil o processo de caracterização. Com base na literatura, indicam-se na **Tabela 2.1** três exemplos de caracterizações gerais de lixiviados, que refletem a multiplicidade de valores e a complexidade de caracterização de cada parâmetro. Geralmente, agrupa-se a caracterização de acordo com a idade dos lixiviados, facilitando a seleção do processo de tratamento consoante a sua constituição.

Tabela 2.1: Exemplos de diferentes caracterizações gerais de lixiviados (Renou et al., 2008; Vaverková, 2019; Kjeldsen et al., 2002)

	Referência (Renou et al., 2008)			Referência (Vaverková, 2019)			Referência (Kjeldsen et al., 2002)
	<5	5-10	>10	<1	1-5	>5	n.d.*
Idade (anos)	<5	5-10	>10	<1	1-5	>5	n.d.*
pH	6,5	6,5-7,5	>7,5	<6,5	6,5-7,5	>7,5	4,5-9
COD (mg O₂/L)	>10000	4000-10000	<4000	>15000	3000-15000	<3000	140-152000
N-NH₃⁻ (mg/L)	n.d.*	n.d.*	n.d.*	<400	400	>400	n.d.*
N-NH₄⁺ (mg/L)	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	50-2200
BOD₅/COD	>0,3	0,1-0,3	<0,1	0,5-1	0,1-0,5	<0,5	0,02-0,8
Metais pesados (mg/L)	Médio	n.d.*	Baixo	>2	<2	<2	0,01-1000

*n.d.: não definido.

Neste sentido, é importante conhecer os parâmetros a analisar e o seu significado, de modo a perceber o efeito que terão no tipo de tratamento a aplicar.

O pH de uma solução é o logaritmo decimal negativo da concentração do ião H^+ (expressos em molaridade, M ou mol/L) e avalia o carácter ácido ou básico da solução. Neste caso em particular, reflete o processo de decomposição da matéria orgânica e outros equilíbrios químicos que interferem na remoção de poluentes, já que as reações envolventes implicam a produção de iões H^+ e/ou OH^- (Maria, 2010). Outros parâmetros como a condutividade elétrica (CE) e o potencial de oxidação/redução (*Oxidation-Reduction Potential-ORP*) permitem também caracterizar os lixiviados. A CE mede a capacidade que uma solução aquosa tem em conduzir corrente elétrica (mS/cm). Uma vez que a corrente elétrica é conduzida pelos iões em solução, a CE aumenta à medida que a concentração de iões aumenta. O *ORP* é uma medição que indica a capacidade que as substâncias presentes numa solução têm em oxidar ou reduzir outra qualquer substância. O *ORP* é medido em milivolts (mV), podendo ser positivo ou negativo. Quando uma solução apresenta *ORP* positivo significa que existe

uma maior quantidade de agentes oxidantes, e quanto maior for esse valor, maior é a capacidade de oxidação. Se o valor de ORP for negativo, os componentes redutores são dominantes na solução.

Para medir a quantidade de matéria orgânica de águas residuais industriais e domésticas recorre-se à quantificação de COD, que é uma medida indireta da matéria orgânica oxidável. O COD representa a quantidade de oxigénio necessário para oxidar a matéria orgânica, e é frequentemente medido através do método do dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Para certos tipos e amostras, o COD pode ser relacionado com o BOD e com o *Total Organic Carbon* (TOC).

O azoto é conhecido por ser um dos nutrientes essenciais para os organismos vivos do planeta Terra. Na natureza e nos sistemas biológicos, o azoto pode estar em múltiplos estados de oxidação, como por exemplo os indicados na **Tabela 2.2**. Dependendo do pH e das reações redox entre os compostos pode haver transição de umas formas de azoto para outras.

Tabela 2.2: Estados de oxidação do azoto com a respetiva fórmula molecular e nome da espécie.

Estado de oxidação	Espécies	Nome
-3	$NH_3, N-NH_4^+$	Amoníaco, amónio
-2	N_2H_4	Hidrazina
-1	NH_2OH	Hidroxilamina
0	N_2	Azoto
+1	N_2O	Óxido nitroso
+2	NO	Óxido nítrico
+3	HNO_2, NO_2^-	Ácido nitroso, nitrito
+4	NO_2	Dióxido de azoto
+5	HNO_3, NO_3^-	Ácido nítrico, nitrato

No âmbito dos efluentes líquidos, o azoto total (N-Total) engloba principalmente o azoto orgânico (N-org), o amoníaco (N- NH_3), o amónio (N- NH_4^+), nitritos (N- NO_2^-) e nitratos (N- NO_3^-). O N-org é constituído principalmente por proteínas e ácidos nucleicos (o ADN e o ARN). O azoto amoniacal em águas engloba as formas N- NH_3 e N- NH_4^+ . O NH_3 em contacto com a água facilmente se converte em N- NH_4^+ , conforme a Equação 1. Como estas espécies formam um par ácido-base conjugado, a quantidade relativa de cada uma delas existente numa dada solução depende do seu pH, como representado na **Figura 2.4**.



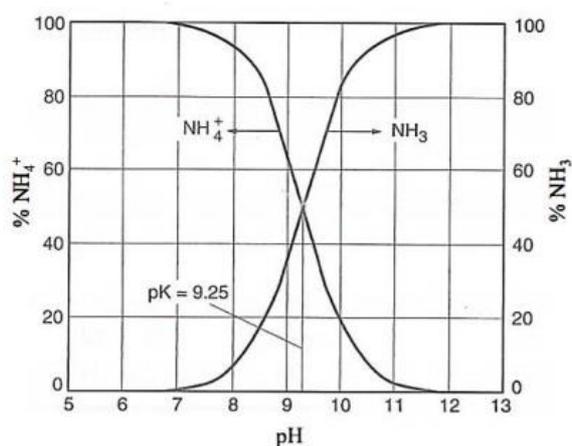
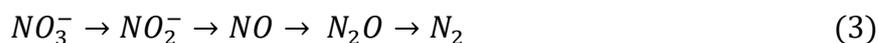


Figura 2.4: Quantidade de NH_3 e de NH_4^+ em função do pH (Kunz & Mukhtar, 2016).

Experimentalmente, o método *Kjeldahl* permite determinar o azoto orgânico (N-org) e o azoto amoniacal (N- NH_4^+ e N- NH_3), Equação 2. O nitrito (N- NO_2^-) é instável e é facilmente oxidado a nitrato (NO_3^-), sendo esta a forma mais oxidada de azoto encontrado nas águas residuais (Tchobanoglous & Eddy, 2014). A redução do nitrato (N- NO_3^-) envolve a formação de componentes intermediários, como o nitrito, óxido nítrico, óxido nitroso e azoto gasoso (Equação 3) (Wiszniewski et al., 2006).



2.5 Legislação

Em 1972, estabeleceu-se pela primeira vez, nos Estados Unidos da América, objetivos de controlo de poluição para as águas no planeta Terra. Até lá, não existia qualquer norma pública oficializada para a diminuição do impacto dos efluentes no meio ambiente.

Atualmente, toda a gestão dos RSU em Portugal é regulamentada pelo Decreto-Lei n.º 102-D/2020 que atua na prevenção da sua produção, minimizando os impactes ambientais, atendendo sempre à saúde pública. Assim, no Regime Geral de Gestão de Resíduos são definidas obrigações para os produtores de resíduos, bem como para o licenciamento das atividades de tratamento de resíduos desde a sua origem até ao destino final. Deste modo, recentemente, a legislação foi direcionada no sentido de promover a reutilização dos produtos, enquadrada no desafio geral da transição da economia linear para a economia circular (Agência Portuguesa Do Ambiente, 2021).

De acordo com o Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de agosto, é da responsabilidade dos operadores de aterros encarregarem-se pelo tratamento dos lixiviados formados nesses aterros sanitários e da respetiva monitorização dos parâmetros relevantes, bem como a periodicidade da sua avaliação e manutenção.

Na **Tabela 2.3** constam os valores limites de emissão (VLE), expressos no Decreto-Lei 236/98, de 1 de agosto, que visa estabelecer normas relativas ao meio aquático e à qualidade das águas com o intuito de proteger a saúde pública e o meio ambiente, bem como gerir os recursos hídricos, estendendo-se também estes valores à descarga de lixiviados.

Tabela 2.3: Legislação relativa à descarga de águas residuais, de acordo com o Decreto-Lei 236/98 de 1 de agosto.

	VLE
pH	6,0 – 9,0
Azoto Total (mg/L)	15
N-NH₄⁺ (mg/L)	10
N-NO₃⁻ (mg/L)	50
COD (mg O₂/L)	150
CBO₅ (mg O₂/L)	40
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	60

2.6 Sistemas de tratamento de efluentes

No tratamento de efluentes residuais, podem distinguir-se quatro níveis de tratamento:

- Tratamento preliminar (ou pré-tratamento) – para gradagem, desarenação e remoção de óleos e gorduras;
- Tratamento primário – permite a redução de 50 % a 70 % de Sólidos Suspensos Totais (SST) e de 25 % a 45 % de CBO₅;
- Tratamento secundário (ou tratamento biológico) – permite a redução de matéria biodegradável dissolvida ou coloidal;
- Tratamento terciário – permite a remoção de nutrientes (azoto e/ou fósforo), metais ou de microrganismos patogénicos (através de métodos de desinfeção);

No caso particular dos lixiviados, estes tratamentos têm sido investigados nas últimas cinco décadas e podem ser categorizados em métodos convencionais, biológicos, físico-químicos e químicos.

Os métodos convencionais do tratamento de lixiviados centram-se na recirculação e transferência do lixiviado para a ETAL. Contudo, se a recirculação atingir ciclos múltiplos prolongados, pode dar-se a acumulação de substâncias difíceis de remover e que destabilizam o sistema, tal como, a acumulação de compostos refratários. Quando os lixiviados dos aterros são encaminhados para a ETAL aplicam-se tratamentos, consoante o tipo de lixiviado, com o intuito de remover este tipo de substâncias, de forma a reduzir toxicidade do lixiviado.

O tratamento biológico, inclui processos de tratamento aeróbio e anaeróbio, e é amplamente aplicado por apresentar baixos custos, pouco impacte no ambiente e tem apresentado resultados positivos no tratamento de lixiviados “novos” (<5 anos), por estes ainda apresentaram elevada biodegradabilidade. Este tratamento consiste na degradação de matéria orgânica e inorgânica a partir de microrganismos capazes de decompor os compostos do efluente em substâncias não prejudiciais ao meio ambiente. No entanto, tem a desvantagem de levar à formação de lamas biológicas, que requerem a sua posterior remoção e tratamento, o que consome elevados níveis de energia e, conseqüentemente, elevados custos (Seca, 2015). Para além disto, o tratamento biológico não é capaz de biodegradar os compostos orgânicos refratários, sendo por isso necessário acoplar processos físico-químicos, que podem também gerar lamas químicas (Guo et al., 2019; Teng et al., 2021).

Relativamente aos tratamentos físico-químicos, destaca-se a adsorção com carvão ativado, tratamentos por membranas e *air stripping*.

A adsorção por carvão ativado é conhecida por ser um dos métodos mais eficientes e ocorre através da interação das espécies a remover com a superfície (carvão ativado), que desse modo é capaz de remover os contaminantes presentes. Apresenta a desvantagem de consumir valores elevados do adsorvente, pelo que se ainda investiga um possível substituto composto do carvão ativado, de modo a minimizar os custos do processo.

Em estudos recentes reporta-se que os processos por membranas, como a nanofiltração, a ultrafiltração e a osmose inversa demonstram ser os mais eficientes até ao momento. Estes processos permitem a separação de 2 soluções com diferentes concentrações a partir de membranas semi-permeáveis, facilitando a separação dos compostos contaminantes. Destes três métodos, apenas a osmose inversa consegue obter remoções de eficiência superiores a 98-99 % de COD e $N-NH_4^+$ (Costa, 2015). Atualmente, o tratamento por membranas tem-se vindo a apontar como o método mais eficaz na depuração de efluentes. Ainda assim, revela a acumulação de espécies orgânicas, inorgânicas e biológicas na membrana, afetando, nomeadamente, o tempo de vida da membrana, aumentando o preço do processo. Para além disso, estes processos apenas concentram os poluentes em menores volumes, não os degradando na sua totalidade.

O processo de *air stripping* é frequentemente utilizado para remover a quantidade de azoto total, mais especificamente, converter o N-NH_4^+ em azoto gasoso. Este método é maioritariamente eficiente na remoção de azoto, não sendo capaz de remover, por exemplo, a matéria orgânica (Teng et al., 2021).

A precipitação química é um exemplo de métodos químicos e é utilizada, habitualmente, como pré-tratamento para remover o N-NH_4^+ e os metais pesados presentes no lixiviado e permite atingir resultados finais satisfatórios. No entanto, esta técnica tem a desvantagem de não remover eficazmente a COD, necessita de uma elevada quantidade de agentes precipitantes e gera elevadas quantidades de lamas.

A coagulação consiste na adição de sais, habitualmente, sais de ferro ou de alumínio, que visam a destabilizar as partículas coloidais presentes na superfície. A partir das reações dos coagulantes com a água e com a formação de espécies hidrolisadas, dá-se o transporte destas espécies capazes de interagirem com as impurezas presentes no lixiviado. A floculação dá-se quando se adicionam os agentes floculantes ao lixiviado, capazes de agregar as partículas em partículas maiores (Wiszniewski et al., 2006). Ambos os métodos são usados muitas vezes como pré-tratamento dos lixiviados, contudo apresentam algumas desvantagens por produzirem uma quantidade elevada de lamas.

Surgem, então, os Processos de Oxidação Avançada (*Advanced Oxidation Processes – AOP*) capazes de converter macromoléculas orgânicas em moléculas orgânicas mais pequenas não tóxicas ou mineralizar diretamente em H_2O e CO_2 . Os AOP destacam-se pela capacidade de tratar poluentes tóxicos não biodegradáveis presentes nos lixiviados. Estes processos dependem, maioritariamente, da produção de radicais oxidantes, que podem ser formados na reação de Fenton, na ozonólise, a partir de raios UV e ainda outros processos energéticos, como a eletro-oxidação (Teng et al., 2021). O processo de eletro-oxidação vai ser estudado nesta dissertação e vai ser descrito em detalhe na secção seguinte.

2.7 Processo de eletro-oxidação

O processo de eletro-oxidação tem em vista a oxidação dos poluentes presentes no lixiviado, com recurso a, pelo menos, 2 eléctrodos: um ânodo e um cátodo, que permitem a remoção da maioria dos contaminantes presentes na amostra (**Figura 2.5**).

O ânodo é o responsável pela oxidação dos poluentes a partir da sua interface, onde se dá a transferência de eletrões para a solução, oxidando-os.

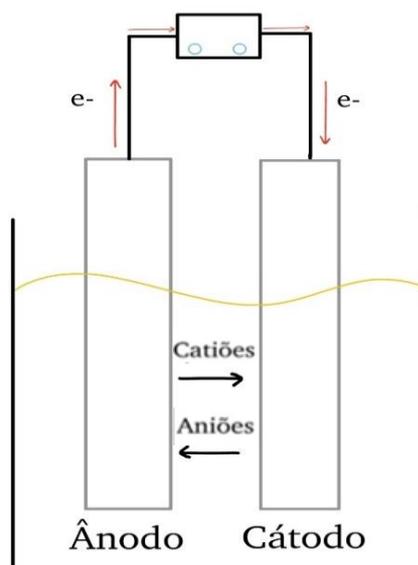


Figura 2.5 - Representação simplificada do sistema de eletro-oxidação.

Existem vários parâmetros que influenciam a remoção dos poluentes por eletro-oxidação, como a densidade de corrente (J), a própria constituição do lixiviado, a voltagem elétrica aplicada ao sistema e o tipo de material dos eletrodos, especialmente do ânodo. Dentro destes, a densidade de corrente e o material do ânodo são os fatores que mais influenciam a eficiência do processo e, sobretudo, o custo final do mesmo (Silva, 2018).

Os AOP podem englobar diversas reações, sendo que em todos os sistemas são produzidos radicais livres hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Este radical hidroxilo apresenta um potencial de oxidação muito elevado (2,80 V), que permite acelerar a taxa de oxidação de compostos orgânicos em várias ordens de grandeza superiores às dos oxidantes mais regulares. Isto ocorre devido ao facto das reações radicalares possuírem energias de ativação consideravelmente menores que as reações não-radicalares. Deste modo, agentes oxidantes como O_2 , H_2O_2 , e O_3 têm suas reações catalisadas quando combinados com metais de transição, em particular com óxidos, melhorando assim a eficiência do processo. Para além disto, os radicais $\bullet\text{OH}$ apresentam baixa seletividade, o que lhes permite reagir com as variadas moléculas orgânicas, promovendo a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigénio, prosseguindo para uma série de reações de degradação dos compostos (Fernandes et al., 2015).

A eletro-oxidação pode ocorrer de forma 1) direta, em que os eletrões do poluente são diretamente transferidos para a superfície do ânodo, dando-se aí a oxidação ou 2) indireta, através de reações químicas entre o efluente e os compostos intermediários gerados no ânodo que irão, posteriormente, oxidar os poluentes presentes (Figura 2.6). Em ambas as reações, as eficácias dependem do material dos ânodos, da formação de radicais $\bullet\text{OH}$ adsorvidos química ou fisicamente e da reação de evolução do oxigénio.

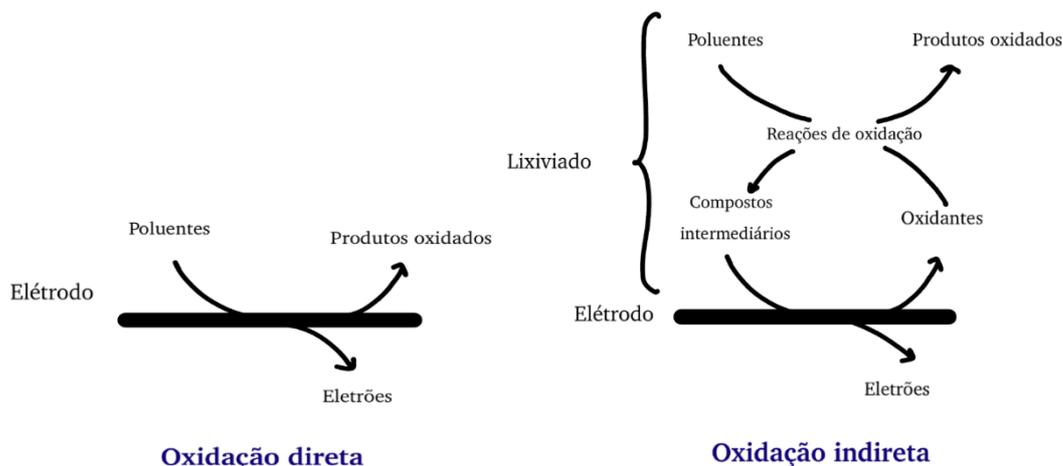


Figura 2.6 - Representação esquemática da oxidação direta e da oxidação indireta no processo de eletro-oxidação.

1) Oxidação direta

A oxidação direta dos poluentes ocorre diretamente nos ânodos, em que inicialmente os poluentes são transportados para a superfície do ânodo. Esta adsorção leva à formação de espécies ativas de oxigénio que desencadeiam a transferência de elétrons e as consequentes reações de oxidação dos poluentes na superfície do ânodo (Z. Guo et al., 2022).

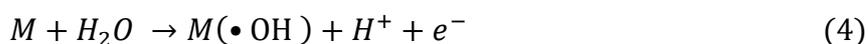
O processo de oxidação direta dá-se a baixas velocidades e só é eficiente se o sistema operar a baixo potencial, antes de se dar a reação de evolução do oxigénio. Adicionalmente, um problema frequente da oxidação direta centra-se na formação de uma camada polimérica na superfície do ânodo, que diminui a eficiência de transferência de massa do processo. A formação desta camada está maioritariamente relacionada com o facto da reação se dar antes da reação de evolução do oxigénio, bem como do tipo de material do eletrodo e das suas propriedades de adsorção, que dificulta, a difusão dos agentes oxidantes (Panizza & Cerisola, 2009).

Neste processo é de destacar eletrodos com características inertes, dado que possuem um fraco poder de adsorção, logo a probabilidade de formarem esta camada (fenómeno de passivação) é menor (Panizza & Martinez-Huitle, 2013). Contudo, alguns estudos referem que os processos de eletro-oxidação por oxidação indireta são capazes de eliminar este problema e mostram-se mais interessantes (Z. Guo et al., 2022).

2) *Oxidação indireta*

A oxidação indireta é a mais relevante e dá-se na solução eletroquímica, onde são gerados compostos intermediários capazes de oxidar os poluentes. Estes compostos são, maioritariamente, ou i) espécies de oxigénio reativo ou ii) espécies de cloro ativo.

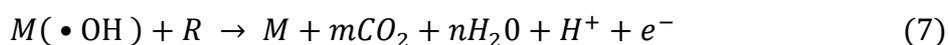
Relativamente às espécies de oxigénio ativo, a oxidação inicia-se então com a oxidação da molécula de água que entra em contacto com o ânodo (M) (Equação 4), formando-se espécies intermediárias que irão oxidar os poluentes, mais especificamente, oxigénio ativo fisicamente adsorvido (radicais hidroxilo $\bullet\text{OH}$).



Consoante o tipo de ânodo aplicado, a reação segue caminhos diferentes. Quando se tratam de ânodos ativos, os radicais ao combinarem-se com os materiais do ânodo, transformam o oxigénio fisicamente adsorvido em oxigénio ativo quimicamente adsorvido, formando assim óxidos quimicamente adsorvidos, também designados por óxidos superiores (MO) (Equação 5). Estes óxidos adsorvidos na superfície do ânodo reagem com a matéria orgânica (R), oxidando parcialmente os compostos orgânicos como descrito na Equação 6. A degradação destes compostos e a eficácia de remoção depende da complexidade e estabilidade de cada poluente. Alguns exemplos de ânodos ativos são ânodos como os de grafite, IrO_2 , RuO_2 ou de platina (Espinoza-Montero et al., 2020).

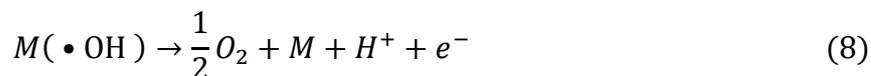


Nos ânodos não ativos, como os de PbO_2 , SnO_2 e os de diamante dopado com boro (BDD), não existem sítios ativos catalíticos capazes de adsorver os compostos orgânicos da solução, daí serem também conhecidos como ânodos inertes. Nesse caso, ocorre a mineralização dos poluentes em CO_2 , e não há a formação dos superóxidos, pelo que o oxigénio é fisicamente adsorvido (Equação 7) (Guvenc et al., 2022).



Em ambos os casos, para ânodos ativos e não-ativos, as reações de produção de radicais $\bullet\text{OH}$ ocorrem em simultâneo com a reação de evolução do oxigénio (Equação 8), fazendo assim diminuir

a velocidade da eletro-oxidação, reduzindo a eficiência do processo. É necessário, então, ter em conta a competição entre estas duas reações.

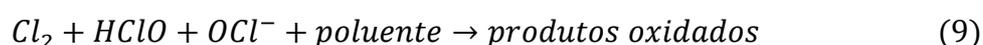


Consoante o material do ânodo, a reação de evolução de oxigénio pode dar-se numa gama de valores mais próxima ou mais afastada do seu potencial de equilíbrio. Santos, (2021) observou que quanto menor for a interação entre os radicais e a superfície do ânodo, menor é a probabilidade de se dar a reação de evolução do oxigénio, aumentando a eficiência do processo.

Nos ânodos ativos, os valores do sobrepotencial para a reação de evolução do oxigénio são menores, sendo assim bons catalisadores para a reação de evolução do oxigénio e, portanto, a atividade catalítica para a oxidação dos compostos orgânicos diminui. Estes ânodos estabelecem uma interação mais forte entre o radical e a superfície do ânodo. Nos ânodos não ativos, o valor do sobrepotencial para a reação de evolução do oxigénio é maior, sendo que por isso o processo pode ocorrer a elevadas densidades de corrente sem que ocorra a formação do oxigénio, permitindo uma maior remoção da matéria orgânica (Santos, 2016; Fernandes et al., 2015). Contudo, na prática, a maioria dos ânodos exibe um mix entre estes dois comportamentos (Panizza & Cerisola, 2009).

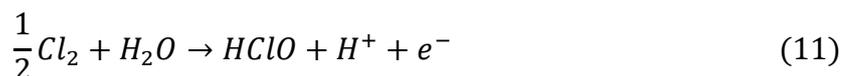
No que diz respeito à oxidação mediada por espécies de cloro ativo, esta dá-se devido à presença de cloretos na solução do lixiviado. Os cloretos sofrem reações desencadeadas pelo processo eletroquímico, levando à formação de espécies de cloro ativo no ânodo. Neste caso, a oxidação indireta, vai ocorrer a partir de um mecanismo de reações semelhante ao já estudado na literatura: reações de *breakpoint chlorination*. Este mecanismo envolve a transferência do cloro ativo e do oxigénio adsorvido fisicamente na superfície do ânodo para a solução.

O cloro ao reagir com a água presente na solução origina a produção de oxidantes que, naturalmente, serão também responsáveis pela oxidação dos compostos, o que faz aumentar a eficiência de remoção. Estas espécies oxidantes, também designadas por espécies de cloro ativo, são o hipoclorito (OCl^-) e o ácido hipocloroso (HClO) e são muito relevantes no processo de oxidação de poluentes orgânicos através da oxidação eletroquímica (Equação 9). Assim, muitas vezes usa-se uma solução de cloro ativo como aditivo do processo para a remoção de compostos específicos, em particular, para a remoção de azoto total (Lang et al., 2020).



Conforme as equações descritas, verifica-se então a seguinte sequência de reações no ânodo:

- Adsorção dos íons cloreto no ânodo, formando Cl_2 (Equação 10);
- Reação de Cl_2 com a água, formando (Equação 11);
- Dissociação do HOCl em OCl^- (Equação 12);
- Oxidação da água (Equação 13).



Em simultâneo, no cátodo, dão-se as reações da redução das moléculas de água e a evolução da reação do hidrogénio (Equação 14), bem como a reação das espécies de cloro ativo com a água (Equação 15) (Panizza et al., 2010).



2.7.1 Ânodos dimensionalmente estáveis

O tipo de elétrodos tem vindo a demonstrar-se uma variável que afeta significativamente o processo de eletro-oxidação, não só pelo custo final, mas também pela influência que têm na influência da remoção dos contaminantes. Os elétrodos mais estudados para aplicação nos processos de eletro-oxidação são os de platina, diamante dopado com boro (BDD), seguido dos ânodos dimensionalmente estáveis com bases metalizadas como titânio, na qual óxido de ruténio ou de irídio são depositados (Ti/RuO₂, Ti/IrO₂) e de grafite.

Os ânodos dimensionalmente estáveis (*Dimensionally Stable Anodes* - DSA) têm sido estudados desde 1969 (Araújo, 2015) e serão os abordados ao longo deste trabalho. São constituídos por uma mistura de óxidos, sintetizados por decomposição termal dos respetivos precursores metálicos, resultando numa fina camada de um material eletrocatalítico estável e bom condutor depositado sobre a base de um metal, normalmente titânio (Ti), por ser barato e o mais eficaz na oxidação de contaminantes (Mousty et al., 1999). Nos últimos anos, também os óxidos de ruténio (RuO₂) e de irídio (IrO₂) têm apresentado também especial interesse na área de tratamento de

efluentes, sendo eletrocatalisadores ativos para a decomposição do cloro. O RuO_2 é particularmente interessante por ser mais ativo, e IrO_2 é mais estável e tem o maior tempo de vida útil (Yousefpour & Shokuhy, 2012; Patake et al., 2009).

A técnica padrão de preparação consiste na decomposição térmica numa solução contendo o sal precursor contido no substrato. Existem vários tipos de materiais que constituem os ânodos dimensionalmente estáveis: Ti/RuO_2 , Ti/TiO_2 , Pt , $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{Ti/IrO}_2\text{-TiO}_2$, Pt-Nb , Ti , IrO_2 e diamante (Ramalho, 2008).

2.7.2 Remoção do azoto

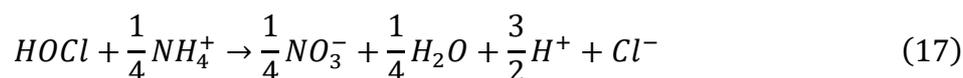
As principais causas de contaminação das águas residuais com azoto provêm da degradação do material biológico, assim como a excreção de resíduos de origem humana, nomeadamente aminoácidos, ureia, ácido úrico, purinas e pirimidinas. A sua remoção é imprescindível e tem sido um dos objetos de estudo mais desenvolvido nesta área por se revelar como um processo complexo dado ao facto do azoto possuir diversos estados de oxidação.

A descarga do azoto para o meio ambiente tem consequências adversas quer para o ambiente, quer para o homem. Alguns dos problemas causados pelo excesso de azoto nas águas residuais são:

- O aumento do processo de eutrofização nas águas superficiais — a eutrofização resulta do desenvolvimento da intensidade dos processos de produção biológica primária, devido ao aumento da disponibilidade de nutrientes, principalmente azoto e fósforo. Provoca a deterioração acentuada da qualidade da água, interferindo nas suas aplicações, nomeadamente a produção de água para consumo humano;
- O consumo de oxigénio no meio aquático — consequência da oxidação da N-NH_4^+ a nitrito e nitrato;
- A toxicidade da forma molecular de N-NH_4^+ ;
- Problemas graves de saúde pública devido à presença de nitrato e ou nitrito nas águas subterrâneas que podem ser utilizadas para o consumo humano.

Na prática, a remoção do azoto dos lixiviados pode ocorrer através da oxidação indireta com cloro ativo, caso este exista em quantidades suficientes no efluente ($> 300 \text{ mg/L}$) (Gendel & Lahav, 2012). Este mecanismo envolve a transferência do cloro ativo e do oxigénio adsorvido fisicamente na superfície do ânodo para a solução. Esta via deve ser promovida por ser mais rápida, mais barata e eficiente do que oxidação direta. A oxidação dos cloretos já presentes no efluente ocorre naturalmente e provoca a formação de espécies cloradas ativas (HClO , ClO^- e Cl_2) (Moreira et al.,

2015). É de notar que as concentrações individuais de HOCl e de OCl⁻ são parâmetros que afetam a eficiência da eletro-oxidação, já que a eficiência do HOCl é significativamente melhor do que a de OCl⁻ (Anglada et al., 2011). As espécies HOCl e OCl⁻ apresentam elevado poder de oxidação e, como tal, ao reagirem com N-NH₄⁺, transformam-no em azoto na sua forma gasosa, removendo-o da fase líquida (Equação 16). Formam-se, ainda, N-NO₃⁻ a partir da eletro-oxidação do N-NH₄⁺ (Equação 17).



Ocorrem também outras reações, derivadas da remoção do N-NH₄⁺, que são responsáveis pela produção de produtos como, monoclóroaminas, dicloroaminas e tricloroaminas (Equações 18, 19 e 20, respetivamente) (Li et al., 2017).



Para a análise do estudo de remoção de azoto e formação de N-NO₃⁻ e cloretos, o diagrama de Pourbaix (Eh- pH) justifica a presença dos compostos formados consoante as condições a que o azoto é sujeito e as diferentes zonas de estabilidade das principais espécies do azoto (**Figura 2.7**).

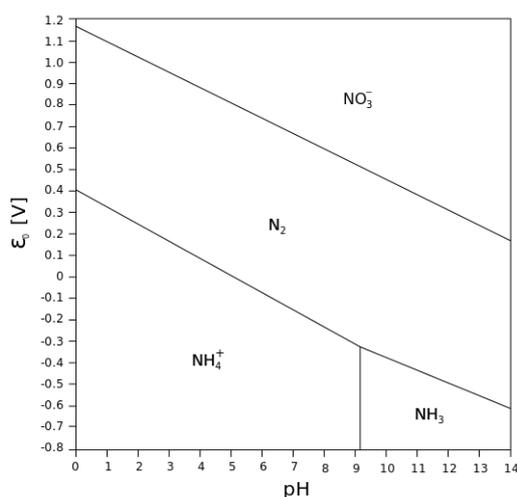


Figura 2.7: Diagrama de Pourbaix do azoto para $T= 25^\circ\text{C}$ (Rieger, 1994).

Tendo em conta o diagrama de Pourbaix representado na **Figura 2.7**, verifica-se que os valores de potencial de equilíbrio da redução de N₂ a N-NH₃ ou a N-NH₄⁺ estão correlacionados com

os valores de pH. Assim, em condições redutoras e para $\text{pH} > 9,25$, predomina o N-NH_3 e para $\text{pH} < 9,25$, o ião N-NH_4^+ existe em maior quantidade.

2.7.3 Influência da densidade de corrente

Segundo Faraday, a densidade de corrente (J) é definida como a quantidade de carga elétrica que passa numa determinada área da solução (Equação 21). Assim, conhecendo a intensidade de corrente elétrica fornecida ao eletrodo (I) e a sua área (A) em contacto com a solução, a densidade de corrente aplicada é expressa em mA/cm^2 . Dada a sua relevância, a densidade de corrente é, provavelmente, a variável mais estudada no processo de eletro-oxidação, já que o sistema depende, predominantemente, da corrente elétrica fornecida. Neste contexto, nos estudos de eletro-oxidação, é estabelecida uma intensidade de corrente, um volume de solução e o número de eletrodos a aplicar. Estas três variáveis em simultâneo irão definir a densidade de corrente ao longo do processo.

$$J = \frac{I}{A} \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \quad (21)$$

Em geral, todos os estudos realizados relativos à eletro-oxidação de efluentes, indicam que quanto maior for a densidade aplicada, maior é o poder de oxidação contribuindo para a conversão de Cl^- em cloro ativo, aumentando, assim, a eficiência de remoção de N-NH_4^+ e a velocidade das reações a promover, bem como a remoção de CQO (Z. Guo et al., 2022).

Por exemplo, Lima et al. (2009) estudou o processo de remoção de azoto a partir de eletro-oxidação e considerou densidades de corrente entre $3,55 \text{ mA/cm}^2$ e $17,78 \text{ mA/cm}^2$. Constatou que à medida que se aumentava o valor da mesma, a velocidade de remoção de N-NH_4^+ aumentava. De facto, na maioria das densidades aplicadas o valor final obtido de N-NH_4^+ era nulo ao fim de 2h, à exceção da densidade de corrente para valores iguais a $3,55 \text{ mA/cm}^2$. No entanto, há que ter em conta que o aumento da densidade de corrente faz aumentar a energia consumida pelo processo, afetando o custo final de operação, pelo que é necessário otimizar esta variável.

2.7.4 Influência do pH

Em geral, num sistema de eletrólise ocorrem diversas reações, sendo algumas delas importantes na variação do pH. Consoante esta variação, as condições ácidas ou básicas do lixiviado

terão impacto na remoção de compostos orgânicos. Por exemplo, o carbonato e íões bicarbonato são conhecidos por reagirem mais facilmente com o radical $\bullet\text{OH}$ do que os compostos orgânicos, atuando assim como *scavengers*, diminuindo a eficiência do processo. Estes componentes em meios ácidos estão presentes em menor quantidade, facilitando assim a oxidação dos poluentes (Cossu et al., 1998). Por outro lado, a reação de evolução de hidrogénio e a decomposição da molécula de água são exemplos de reações que tendem a aumentar o pH da solução eletroquímica, uma vez que nestas reações há consumo do ião H^+ e a produção de OH^- , o que torna a solução mais alcalina. Em condições alcalinas, há um aumento da produção de cloro, influenciando assim a produção de espécies de cloro ativo que irão promover a oxidação indireta, que permitirá remover os compostos.

Especificamente, para pHs menores que 3, o cloro é a espécie predominante, e à medida que o pH vai aumentando a partir de 3,3, vai-se difundindo do ânodo e, ao reagir com a molécula de água, provoca a formação do ácido hipocloroso (Equação 22). Este ácido predomina até pHs < 5 e a partir daí, vai-se dissociando lentamente e a pH igual a 8, dissocia-se 50 % (Equação 23). Para $\text{pH} > 8$ verifica-se a predominância do ClO^- . Contudo, Chu et al. (2008) verificaram que o HClO parece ser o mais eficaz para a remoção de N-NH_4^+ , dado ao facto do seu alto valor de oxidação (1,63 V) (Anglada et al., 2011). A **Figura 2.8** representa o intervalo de valores de pH em que predominam estas espécies de cloro ativo.

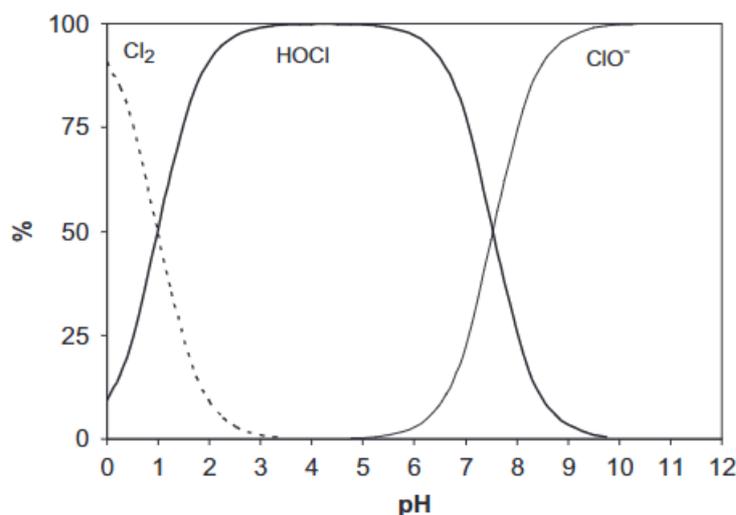


Figura 2.8: Gama de valores de pH onde predominam as diferentes espécies de cloro ativo. **Fonte:** (Deborde & von Gunten, 2008).

Estudos realizados neste tópico revelaram os efeitos que diferentes níveis de pH têm na remoção de COD e N-NH_4^+ , porém ainda não existem conclusões concordantes sobre o efetivo efeito do pH (Deng & Englehardt, 2007). Zhou et al. (2016) avaliaram o efeito de pH de lixiviado ácido, neutro e básico. Observaram que para pH ácido igual a 5,16, obtiveram-se as melhores eficiências de remoção tanto para COD como para N-NH_4^+ pela eficácia que a espécie HOCl tem na remoção de N-NH_4^+ em condições ácidas. Turro et al. (2011) estudaram a influencia do pH para valores entre 0,25-6 e obtiveram os maiores valores de remoção de COD a $\text{pH} = 3$. Contudo, vários estudos confirmam que apesar da remoção de COD predominar em condições ácidas, o pH não deverá ser inferior a 3, já que se produz cloro na forma gasosa.

2.7.5 Influência da condutividade elétrica

Segundo as leis de Faraday, o consumo de elétrons está diretamente relacionado com a quantidade de substâncias reagentes presentes no lixiviado. São então assim estabelecidas as seguintes leis: “A quantidade de substâncias produzidas por eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade utilizada” e “Para uma dada quantidade de eletricidade, a quantidade de substâncias produzidas é proporcional ao equivalente-grama do material do eletrodo” (Anglada et al., 2011). Assim, a CE está relacionada com a quantidade de íons presentes na solução e depende dessa mesma força iônica ao longo do tempo. Consequentemente, a velocidade de oxidação e a eficácia do processo podem ser refletidas na capacidade que os íons têm em conduzir a corrente. Deste modo, para uma dada densidade de corrente, um decréscimo da CE faz diminuir o potencial de voltagem, reduzindo a energia fornecida ao processo.

Os sais são considerados responsáveis pelo transporte da corrente, pelo que uma maior quantidade na solução facilita a eletro-oxidação. No caso dos lixiviados, a maioria possui uma elevada quantidade de íons, em particular de cloretos que promovem a produção de espécies ativas (como Cl_2 , HOCl e OCl^-), que, como já referido, permitem a oxidação dos poluentes. Por outro lado, a distância entre eletrodos também deve ser considerada, já que quando há um aumento da resistência “ohmica” da solução (baixa concentração de íons), é dificultada a passagem de corrente responsável pelo tratamento do efluente.

2.7.6 Configuração dos elétrodos

Os elétrodos utilizados na eletro-oxidação podem ter diferentes configurações, sendo que os mais frequentemente aplicados têm o formato de placas retangulares. Neste sentido, é necessário ter em conta o valor da área de cada eletrodo, mais especificamente, a área de contacto dos elétrodos disponível para a reação entre estes e os constituintes do lixiviado. Assim, é evidente, que o número de elétrodos a operar está relacionado com a área útil e, conseqüentemente, com a densidade de corrente aplicada. Aplicando um maior número de elétrodos, a área superficial disponível é maior, portanto, para a mesma intensidade de corrente, a densidade de corrente diminui.

Por outro lado, como se viu, anteriormente, é necessário ter em conta a distância entre os elétrodos de modo a garantir uma CE ideal para a oxidação dos poluentes. É essencial então estabelecer uma distância ótima entre os elétrodos, tendo em vista que uma maior resistência, ou seja, uma maior distância, conduz a um maior desperdício de energia, aumentando o custo do processo. Outra noção a ter em conta é que aumentando o número de elétrodos, a possibilidade de ocorrência de zonas “mortas” (onde não há reação) é menor, aumentando assim a eficiência do processo. Contudo, quantos mais elétrodos se utilizarem, maiores são os gastos na obtenção de matérias-primas para a sua formulação, aumentando assim o custo final do processo (Ramalho, 2008).

3. Estado da Arte

A Diretiva EU 1999/31/CE relativa à deposição de resíduos em aterros, entre outros aspetos, visava a estabelecer metas de redução de contaminantes nas águas. Como tal, foram acordados valores a cumprir até 2014 e que todos os aterros na Europa seriam controlados de igual forma. Deste modo, foi necessário investir em soluções viáveis para tratamento dos lixiviados, tendo sempre em conta a relação preço-qualidade de cada processo. Atualmente, o método de deposição de lixiviados em aterros sanitários é o mais utilizado na gestão dos resíduos de sólidos urbanos. Neste sentido, o potencial risco dos lixiviados pode ser tratado a partir de processos de engenharia, altamente desenvolvidos, projetados e adaptados às operações unitárias conhecidas no ramo de engenharia química.

O estudo da eletro-oxidação iniciou-se no século XIX com base na investigação da decomposição do cianeto. Contudo, os estudos foram pouco impulsionados numa fase inicial, devido aos elevados custos de energia. Só mais tarde, no final dos anos 70, é que se começou a desenvolver a possível aplicabilidade de eletro-oxidação em diversas áreas (Chen, 2004). Nos últimos anos, os métodos de eletro-oxidação têm vindo a ser indicados como uma proposta promissora em comparação aos outros métodos, em função dos valores mais elevados de eficiência para a remoção de matéria orgânica e azoto. Adicionalmente, estes métodos têm sido considerados como uma possibilidade ambientalmente mais viável, dado que as principais espécies envolvidas no processo de oxidação são eletrões e agentes oxidantes, produzidos *in situ*, sem necessidade da aplicação de reagentes adicionais. Para além disso, as reações ocorrem a baixos valores de temperatura e pressão, contribuindo, assim, para um custo de operação acessível.

Na literatura, existem alguns estudos, à escala laboratorial e industrial, da aplicação da eletro-oxidação como método de remoção de poluentes. A **Tabela 3.1** representa um resumo dos estudos já realizados nesta área, agrupando as características iniciais de cada efluente, com as condições operatórias a que foi sujeito e os respetivos resultados obtidos. É de notar que nem todos os estudos avaliaram todos os parâmetros pretendidos para este trabalho, no entanto, em todos os processos, o objetivo centrou-se na remoção de poluentes de águas contaminadas.

Tabela 3.1: Resultados da literatura relativos à aplicação de eletro-oxidação a efluentes.

Referência	Características do efluente	Condições de operações	% de remoção
(Anglada et al., 2011)	pH = 5.37-9.39 CE = 8.1 – 9.0 mS/cm [COD] = 1100 mg/L [Azoto total] = 970 mg/L	Eléttodos: BDD J = 450 A/m ² Distância eléttodos = 5mm t = 8h	% COD = 51 % % N-NH ₄ ⁺ = 34 %
(Panizza & Martinez-Huitle, 2013)	pH = 8.20 CE = 9.77 mS/cm [COD] = 780 mg/dm ³ [N-NH ₄ ⁺] = 266 mg/dm ³	Eléttodos: TiRuSnO ₂ , PbO ₂ , BDD I = 2 A Q = 420 dm ³ /h t _{TiRuSnO₂} = 8h t _{PbO₂} = 8h t _{BDD} = 4h	%COD _{TiRuSnO₂} = 35% % N-NH ₄ ⁺ _{TiRuSnO₂} = 65% % N-NH ₄ ⁺ _{PbO₂} = 100% %COD _{BDD} = 100% % N-NH ₄ ⁺ _{BDD} = 100%
(Cabeza, Urriaga, Rivero, et al., 2007)	pH = 8,35 CE = 12,77 mS/cm [COD] = 4430 mg O ₂ /L [N-NH ₄ ⁺] = 1930 mg/L	Eléttodos: BDD J = 15 - 90 mA/cm ² Distância eléttodos = 5 mm t = 6-8h	<u>J = 90 mA/cm²; t = 6h:</u> % N-NH ₄ ⁺ = 100 % <u>J = 60 mA/cm²; t = 8h:</u> % N-NH ₄ ⁺ = 75 %
(Li et al., 2017)	[N-NH ₄ ⁺] = 30 mg /L	I = 2 A t = 8h	% N-NH ₄ ⁺ = 85%
(Yao et al., 2022)	pH = 8,1 [COD] = 337,57 mg/L [Azoto total] = 120,53 mg/L [N-NH ₄ ⁺] = 87,88 mg/L [N-NO ₃ ⁻] = 28,33 mg/L [Cl ⁻] = 987,95 mg/L	Eléttodos: Ti/PbO ₂ J = 10 mA/cm ² V = 600 mL	%COD = 92.7% %Azoto total = 82%
(Bashir et al., 2009)	pH = 8,9 [COD] = 1,870 mg/L	Eléttodos: Grafite J = 80 mA/cm ² Distância eléttodos = 1,5 cm t = 4h	%COD = 68%
(Zhang et al., 2011)	pH = 8,10 [COD] = 2400 mg/L [N-NH ₄ ⁺] = 2470 mg/L [Cl ⁻] = 2900 mg/L	Eléttodos: Ti/RuO ₂ -IrO ₂ J = 68 mA/cm ² V = 200 mL t = 90 min	% COD = 66 % % N-NH ₄ ⁺ = 98 %

Um estudo realizado por Anglada e Ortiz (Anglada et al., 2009, 2010) avaliou-se o efeito de parâmetros como o tempo de operação, densidade de corrente, pH inicial e a concentração de cloretos. Obteve-se a remoção total de COD e N-NH_4^+ ao fim de 8 h de operação com elétrodos de BDD e foi confirmado que a concentração inicial dos cloretos tem um elevado impacto na concentração final de N-NH_4^+ . Neste estudo, foi considerada também a associação entre os processos biológicos convencionais e os processos de eletro-oxidação. Por um lado, ao aplicar primeiramente os processos de oxidação, verifica-se uma maior taxa de biodegradabilidade dos compostos orgânicos, facilitando o seu posterior tratamento biológico. Quando se aplica a eletro-oxidação como pós-tratamento, ocorre uma mineralização completa da matéria orgânica refratária do lixiviado. Dependendo da constituição do lixiviado, pode optar-se por um tratamento prévio ou por um pós-tratamento, aliando assim a eletro-oxidação com outros tratamentos como métodos biológicos e métodos físico-químicos de oxidação avançada. Tendo em conta o sucesso dos resultados obtidos, implementou-se o processo à escala piloto com elétrodos com cerca de $1,05 \text{ m}^2$ de área.

Panizza & Martinez-Huitle (2013) compararam a eficiência de remoção de elétrodos de TiRuSnO_2 , PbO_2 e BDD. No que toca à remoção de azoto total observou-se uma maior eficiência do que a remoção de COD, sendo que os ânodos de BDD e PbO_2 removeram totalmente a concentração inicial de N-NH_4^+ em cerca de 4 h, e o ânodo de TiRuSnO_2 removeu 65% em 8 horas. Os elétrodos de BDD demonstraram elevado desempenho por terem removido por completo a COD e a N-NH_4^+ provando a sua estabilidade química e eletroquímica e longo tempo, sendo potencialmente aplicáveis para tratamentos à escala industrial.

Do mesmo modo, Cabeza et al. (2007) estudaram a eletro-oxidação também com elétrodos de BDD fazendo variar as densidades de corrente ($15\text{-}90 \text{ mA/cm}^2$) e as concentrações iniciais de N-NH_4^+ do lixiviado, a partir de um pré-tratamento e de diluições. Os melhores resultados foram obtidos na gama de densidade de 30 a 90 mA/cm^2 em, aproximadamente, 6 a 8h e verificaram que para este mesmo tempo, metade do N-NH_4^+ foi convertido a N-NO_3^- .

Li et al. (2017) investigaram a redução de N-NO_3^- de um efluente, obtendo 85% de eficácia de remoção de N-NH_4^+ com 2 A durante 8h, sendo que a produção de N-NO_3^- representou 17% da quantidade de azoto total final. Neste estudo, adicionou-se cloro ao lixiviado e observou-se uma maior remoção de N-NH_4^+ à medida que a concentração de cloretos aumentava. Relativamente às densidades de corrente verificou-se que este parâmetro influencia mais a remoção do azoto do que a de COD.

Yao et al. (2022) através de elétrodos de Ti alcançaram as eficiências máximas de remoção de COD e de azoto total com 10 mA/cm^2 em 2 horas, obtendo 92,7 e 82% de remoção, respetivamente, com o pH do lixiviado otimizado e com a adição de cloretos à solução. Estudou-se a influencia do pH do lixiviado e verificou-se uma diminuição na eficiência de remoção de COD com

o aumento de pH, enquanto que com o azoto total a sua eficiência aumentou. Contudo, verificou-se um aumento da quantidade de N-NH_4^+ resultante das reações *over-reduction* de NO_3^- , o que implicou nas eficiências de remoção do azoto total, diminuindo a eficácia do processo de eletro-oxidação.

Bashir et al. (2009) estudaram a eletro-oxidação com elétrodos de grafite num reator com 600 mL de capacidade com a adição de sulfato de sódio, que faz aumentar a mineralização dos compostos orgânicos. Concluíram que no final de 4 h de reação com uma densidade de corrente próxima dos 80 mA/cm^2 , a remoção final de COD foi de 67,6 %. Por outro lado, diminuindo a densidade de corrente para 40 mA/cm^2 e a operar durante 2h, obteve-se a eficiência mínima de remoção de COD no processo, removendo apenas 20,2% de COD. Foi ainda observada uma alteração na intensidade da cor do lixiviado devido à corrosão dos elétrodos de carbono, removendo cerca de 84 % da cor inicial.

Zhang et al. (2011) recorreram a elétrodos de $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ e efetuaram um pré-tratamento biológico ao lixiviado. Verificaram que uma maior percentagem de remoção de N-NH_4^+ do que COD indica que a oxidação indireta está dominante no processo de eletro-oxidação, enquanto que quando a remoção de COD é superior, a oxidação direta é dominante. Neste estudo foi também destacado que fatores como a densidade de corrente, a distância entre os elétrodos e o tempo de reação influenciam o processo, resultando numa maior eficiência de remoção da N-NH_4^+ . Já a remoção de COD aumenta também com a densidade de corrente, mas apenas até um determinado ponto ótimo.

Fernandes et al. (2014) estudaram o desempenho de elétrodos de Ti/Pt/PbO_2 e $\text{Ti/Pt/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ e obtiveram remoções de COD semelhantes com os elétrodos de BDD. No entanto, os elétrodos com óxidos removeram mais facilmente o N-NH_4^+ e os elétrodos de BDD removeram mais eficazmente o azoto total. Isto prende-se com o facto dos elétrodos de BDD serem inertes, pelo que a adsorção dos radicais hidroxilo é fraca, tornando-os muito reativos à oxidação da matéria orgânica.

Na maioria dos estudos apresentados na literatura combina-se a eletro-oxidação com outras técnicas (eletrocoagulação e tratamentos biológicos) que conduzem a resultados mais plausíveis. Deste modo, é possível remover a matéria orgânica recalcitrante do lixiviado, comprovando que a eletro-oxidação poderá ser aplicada como tratamento terciário de lixiviados de aterro. Quando a quantidade de sólidos é baixa, sugere-se apenas a aplicação do processo de eletro-oxidação, já que se evita a formação de lamas (Feki et al., 2009).

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Neste trabalho foram consideradas seis amostras distintas de lixiviado: AL1, AL2, AL3, AL4, AL5 e AL6, recolhidas em três aterros distintos de Portugal, AT1, AT2 e AT3. A **Tabela 4.1** faz correspondência entre as amostras AL1 a AL6 com os aterros AT1a AT3, sendo também indicada a idade de cada aterro. As amostras foram recolhidas em diferentes alturas, entre janeiro e junho de 2022, tendo cada uma aproximadamente 6L, e foram armazenadas num frigorífico até a análise, de modo a manter as características originais.

Tabela 4.1: Amostras de lixiviados estudadas e respetivos aterros de recolha.

Amostra de lixiviado	Aterro	Idade do aterro (anos)
AL1	AT1	<10
AL2, AL3	AT2	<20
AL4, AL5 e AL6	AT3	<5

O processo teve lugar num reator com um número variável de elétrodos em cada ensaio. O reator foi ligado a uma fonte de tensão, de forma a fornecer energia ao processo de eletro-oxidação.

Foram utilizados elétrodos cada um com 81 cm² de área, tal como mostra a **Figura 4.1**. Contudo, apenas 76 cm² estavam em contacto com o lixiviado. Os ânodos selecionados foram os de titânio revestidos com irídio e tântalo, conhecendo já a sua eficiência e baixo custo. Estes apresentam elevada resistência à corrosão, especialmente em meios ácidos (Lima et al., 2009) e são não sacrificiais, ou seja, o seu material não produz diretamente espécies oxidantes. Este aspeto permite-lhes a classificação como DSA, dado que não se desgastam, o que faz aumentar a sua longevidade, podendo operar entre 10 a 20 anos, que comparativamente a outros elétrodos é um fator a ter em vista. O material dos cátodos foi de aço inoxidável.



Figura 4.1: Ilustração do ânodo DSA utilizado no processo de eletro-oxidação.

4.2 Instalação laboratorial de eletro-oxidação

O trabalho consistiu na montagem de um reator descontínuo (**Figura 4.2**), que pode operar com um número de elétrodos variável. O reator é de forma retangular com cerca de 15 cm de altura, 25 cm de comprimento e 8 cm de largura e possui um compartimento onde é introduzido o lixiviado, cujo volume útil se aproxima dos 650 mL. Contudo, ao introduzir o número de elétrodos pretendido para cada ensaio (NE=3 ou NE=5), o volume útil era reduzido para cerca de 600 mL. Os elétrodos foram colocados na vertical e paralelamente, intercalando um ânodo com um cátodo e foram ligados ao transformador de energia, através de fios elétricos, tal como se ilustra na **Figura 4.2**. O ânodo corresponde aos elétrodos ligados à corrente positiva, representada a vermelho e os cátodos encontram-se ligados à corrente negativa, representado a preto.

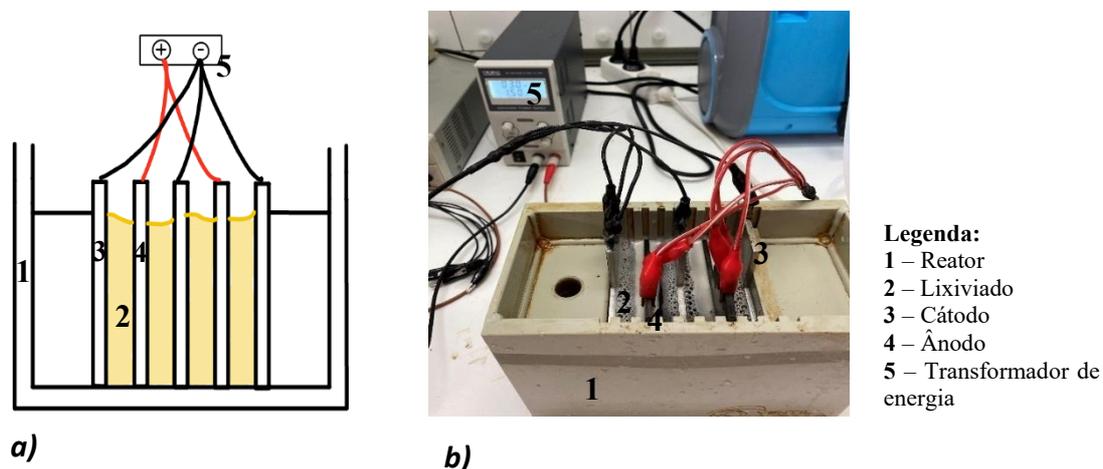


Figura 4.2 - a) Esquema simplificado da instalação para uma configuração de 5 elétrodos **b)** instalação do sistema em laboratório.

4.3 Procedimento experimental

O trabalho experimental foi realizado no laboratório da VentilAQUA. Embora este laboratório não esteja, à data, acreditado pelo Instituto Português de Acreditação (IPAC), é operacionalmente utilizado para monitorização interna e controlo regular dos lixiviados.

Os parâmetros analisados para a monitorização das experiências foram: o pH, a condutividade elétrica (CE), o potencial oxidação-redução (ORP), a densidade de corrente (J), a matéria orgânica (COD), o Azoto *Kjeldahl* (N- *Kjeldahl*), o amónio (N-NH₄⁺) e ainda os nitratos (N-NO₃⁻)

Os ensaios iniciaram-se estabelecendo a configuração de elétrodos pretendida: NE=3 (2 cátodos e 1 ânodo) ou NE=5 (3 cátodos e 2 ânodos). De seguida, procedeu-se ao preenchimento total

do reator com lixiviado. O gerador de energia era ligado, fornecendo energia aos elétrodos, introduzindo-se a intensidade de corrente pretendida. Consoante a intensidade de corrente aplicada e o número de elétrodos a operar, era indicada a tensão de corrente aplicada no processo, em Volts (V). Deste modo, estabeleceram-se densidades de correntes iguais a: 5, 15, 23 ou 29 mA/cm². A partir do momento em que se ligava a corrente elétrica, iniciava-se a contagem de tempo (t=0). Ao longo do tempo de reação, foram-se recolhendo as amostras em intervalos de tempo pré-estabelecidos para medir os parâmetros e avaliar a sua evolução.

4.4 Métodos analíticos

O pH foi medido com um medidor GroLine da marca HANNA Instruments, ligado a uma sonda da mesma marca, modelo HI1285-7, apresentado na **Figura 4.3 a)**.

O potencial de oxidação redução (ORP) foi medido com um medidor HI 2550 (*Multiparameter pH/ORP/°C/EC/TDS/NaCl Meter*) da marca HANNA Instruments, acoplado a uma sonda da mesma marca, modelo HI62930, como apresentado na **Figura 4.3 b)**.

A CE foi medida através de um medidor e uma sonda própria, da marca HACH, modelos “HQ40D Digital Multi Meter Kit” e “CDC401” respetivamente (**Figura 4.3 c)**).

Todas as sondas foram mergulhadas na amostra a analisar (previamente homogeneizada), de modo a que o sensor ficasse devidamente mergulhado. As amostras encontravam-se à temperatura ambiente.

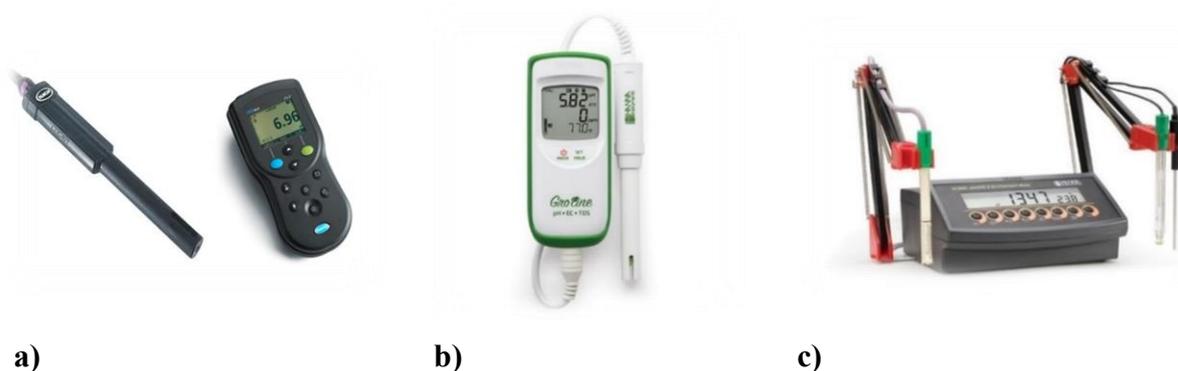


Figura 4.3 - Medidores de leitura de a) pH; b) ORP e de c) CE.

Para a determinação da COD, recorreu-se ao método do dicromato de potássio, em refluxo fechado. Para tal, adiciona-se 0,2 mL da amostra a analisar em gama alta (2,0 mL para as gamas

média e baixa) no kit de teste de COD “HI93754C-0” (HI93754B-0 ou HI93754A-0 para as gamas média e baixa respectivamente). De seguida, o frasco era agitado, invertendo a sua posição. Por fim, a mistura é digerida a 150 °C por 2 h, utilizando o digestor “C 9800” da marca HANNA, apresentado na **Figura 4.4**. No final deste tempo, as amostras são retiradas e arrefecidas antes de ser lida a absorvância.



Figura 4.4 - Digestor de amostras.

Utilizando o espectrofotómetro mostrado na **Figura 4.5**, foi lida e descontada a absorvância do “branco” e foi, posteriormente, realizada a leitura do frasco com a amostra no espectrofotómetro, sendo o resultado de COD expresso em mg O₂/L.



Figura 4.5 - Espectrofotómetro utilizado nas amostras laboratoriais.

Para a determinação do N- *Kjeldahl*, primeiramente, adicionam-se num kit adequado, 0,5 mL da amostra a analisar em gama alta (2,0 mL para a gama baixa). De seguida, adiciona-se um pacote de persulfato de potássio, agitando o frasco até o pó se dissolver por completo. Posteriormente, o frasco é colocado a 105 °C por 30 min, utilizando um digestor, esperando que arrefeçam até à temperatura ambiente. Após este passo adiciona-se outra saqueta que contém metabissulfito de sódio, e agita-se, deixando a reagir por 3 min. De seguida, adiciona-se uma saqueta do reagente de azoto total, deixando a reagir por 2 min. Após as reações, são retirados 2 mL da amostra resultante e adicionados a um novo kit. Calibra-se o espectrofotómetro com o zero preparado previamente.

Realiza-se a leitura com a amostra no espectrofotômetro, sendo o resultado do N- *Kjeldahl* obtido em mg N/L.

Para a determinação do NH_4^+ foi utilizado o método de Nessler. Para tal, adicionou-se 1 mL de amostra ao kit e foi lida a absorvância no espectrofotômetro. Foram então adicionadas 4 gotas do reagente de Nessler, e aguardou-se 3,5 min. No final deste tempo, o espectrofotômetro permitia obter a concentração de em mg NH_4^+ /L.

Relativamente à medição de N-NO_3^- , adiciona-se 1 mL de amostra ao kit de reagente. No espectrofotômetro, coloca-se o frasco e prime-se zero. Posteriormente, retira-se o frasco e adiciona-se uma saqueta de reagente de nitrato. Aguarda-se 5 min e regista-se o valor indicado no espectrofotômetro em mg NO_3^- /L.

De salientar que na maioria das medições, foi necessário diluir as amostras, pelo que se foi estabelecendo um fator de diluição consoante o necessário.

5. Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho, seguidos da discussão e análise pormenorizada dos mesmos.

Os lixiviados em estudo são provenientes de três aterros diferentes com idades diferentes (ver **Tabela 4.1**), onde atualmente são depositados e acumulados. Neste contexto, o objetivo do presente estudo é avaliar a eletro-oxidação como possibilidade de tratamento do lixiviado, e que irá ser posteriormente combinado com um tratamento biológico. A **Figura 5.1** mostra um esquema simplificado da sequência de processos que se pretende implementar à escala industrial para tratar o lixiviado, sendo que neste trabalho apenas são reportados os estudos relativos ao processo eletroquímico de eletro-oxidação em laboratório. O tratamento biológico está também a ser avaliado no âmbito de um outro trabalho, nos laboratórios da VentilAQUA.



Figura 5.1 - Abordagem global em avaliação pela VentilAQUA para tratamento de lixiviados de aterro de RSU.

5.1 Caracterização do lixiviado

Os estudos laboratoriais do presente trabalho tiveram por base as amostras AL1 a AL6 de diferentes aterros AT1, AT2 e AT3. Em consequência da variabilidade da composição dos lixiviados, são poucos os estudos que comparam amostras de lixiviados de aterros diferentes. Estas amostras de lixiviados foram recolhidas em diferentes alturas, entre janeiro e junho de 2022, com um volume total de, aproximadamente, 6 L. As amostras foram armazenadas num frigorífico de forma a garantir a sua preservação até ao momento de análise/utilização nas experiências laboratoriais.

A **Figura 5.2** mostra uma das amostras de lixiviado em bruto, tal como foi recebido no laboratório, mais especificamente a amostra AL3. As amostras AL1 a AL6 apresentavam todas um aspeto semelhante ao ilustrado na **Figura 5.2**.



Figura 5.2 - Aparência do lixiviado AL3 recebido em laboratório.

A **Tabela 5.1** resume as propriedades medidas nos lixiviados AL1 a AL6, relativamente aos parâmetros mais frequentemente analisados.

Tabela 5.1: Caracterização dos lixiviados estudados em laboratório.

Parâmetros	Aterro 1	Aterro 2		Aterro 3		
	AL1	AL2	AL3	AL4	AL5	AL6
pH	7,95	7,63	7,74	6,73	5,41	5,20
CE (mS/cm)	94,70	32,90	42,00	51,20	63,40	48,70
ORP (mV)	242	112	-729	-457	192	436
COD (mg O ₂ /L)	1560	3306	6503	20595	75480	31700
N-Kjedhal (mg /L)	821	1450	3500	2668	930	285
N-NH ₄ ⁺ (mg /L)	637	n.d.	2128	1350	934	285*
N- NO ₃ ⁻ (mg /L)	67	n.d.	250	250	93	376

n.d. – não determinado; * valor assumido como sendo igual ao N-Kjedhal.

Da análise da **Tabela 5.1**, verifica-se que o pH inicial está compreendido entre 5,20 e 7,95, o que é concordante com os valores da literatura de lixiviados em bruto (Renou et al., 2008). Relativamente à CE, verifica-se uma elevada variabilidade, observando-se uma gama de valores compreendida no intervalo de 32,9 mS/cm até 94,7 mS/cm. Os valores de ORP apresentam valores negativos e positivos, desde -729 até 436 mV, o que significa que os lixiviados em bruto podem representar características redutoras ou oxidantes, respetivamente. Contudo, o processo de eletro-oxidação tem a tendência a aumentar o ORP ao longo do tempo, terminando, como expectável, em valores positivos.

A carga orgânica (COD) e o azoto podem apresentar valores muito variáveis, tendo este facto forte implicação na eficiência de remoção destes componentes por processos eletroquímicos. A variabilidade observada em todos estes parâmetros comprova a dificuldade e a falta de caracterização geral dos lixiviados presentes na literatura.

5.2 Tratamento do lixiviado por eletro-oxidação

Nesta seção, os ensaios terão por base os lixiviados em bruto sujeitos diretamente à eletro-oxidação. Nos seguintes subcapítulos, abordar-se-á a influência da variação dos parâmetros que mostraram ter mais impacto na eficiência do processo em estudos anteriores. Desse modo, vai avaliar-se o tempo de operação (t), a influência da densidade de corrente (J), o número de elétrodos (NE) e o tipo de amostra de lixiviado (AL) ao nível da sua carga poluente.

Nesse sentido, foram realizados uma série de ensaios com condições operatórias diferentes para avaliar o efeito de cada uma dessas variáveis. A **Tabela 5.2** resume os grupos de experiências realizadas e as variáveis consideradas em cada grupo.

Tabela 5.2: Condições operatórias dos ensaios realizados.

Objetivo	Ensaio	Amostra	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Número de elétrodos	Tempo de operação (min)
Efeito de t	E1	AL1	29	5	120
	E2	AL1	23	5	120
	E3	AL1	15	5	120
Efeito de J	E4	AL2	29	5	60
	E5	AL2	29	5	60
	E6	AL2	23	5	60
	E7	AL2	23	5	60
	E8	AL2	15	5	60
	E9	AL2	15	5	60
	E10	AL2	5	5	60
	E11	AL2	5	5	60
Efeito de J	E12	AL3	23	5	60
	E13	AL3	15	5	60
Efeito de J	E14	AL1	29	5	60
	E15	AL1	23	5	60
	E16	AL1	15	5	60
Efeito de NE	E17	AL1	15	3	60
	E18	AL1	15	5	60
Efeito de NE	E19	AL1	23	3	60
	E20	AL1	23	5	60
Efeito da carga poluente	E21	AL4	15	5	60
	E22	AL5	15	5	60
	E23	AL6	15	5	60

5.2.1 Efeito do tempo de operação

Inicialmente, com a amostra AL1, realizaram-se ensaios cinéticos durante 120 min, retirando-se amostras aos 15, 30, 60, 90 e 120 min, de maneira a determinar o tempo ideal de operação do processo de eletro-oxidação. Nos três ensaios realizados (E1, E2 e E3), manteve-se $NE = 5$ eléctrodos e testou-se a evolução de remoção dos poluentes ao longo para densidades de corrente iguais a 15, 23 e 29 mA/cm^2 obtendo os resultados de remoção de *N-Kjeldahl* e de COD representados, respetivamente, na **Figura 5.3** e **Figura 5.3**:

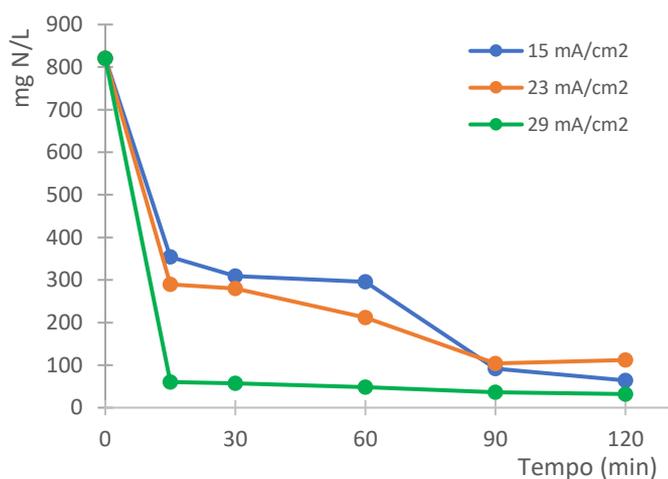


Figura 5.4: Evolução temporal de *N-Kjeldahl* (mg N/L) para a amostra AL1 com 15, 23 e 29 mA/cm^2 ($NE = 5$, $t = 120$ min).

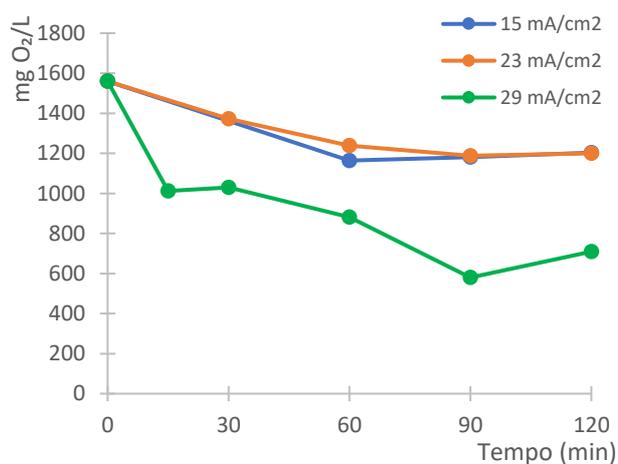


Figura 5.3: Evolução temporal de COD (mg O₂/L) para a amostra AL1 com 15, 23 e 29 mA/cm^2 ($NE = 5$, $t = 120$ min).

Pela **Figura 5.3**, verifica-se que em todos os ensaios diminuiu-se a carga poluente no lixiviado ao longo da eletro-oxidação, atingindo valores finais diferentes aquando da aplicação de densidades de corrente distintas. Para a densidade de corrente igual a 29 mA/cm^2 , não se justifica um tempo de operação até aos 120 min, uma vez que logo aos 15 min o valor de *N-Kjeldahl* é de 60 mg/L, diminuindo gradualmente até 32 mg/L no final dos 120 min. Ambos os valores obtidos vão ao encontro do objetivo do processo e como tal, não existe diferença significativa na remoção de *N-Kjeldahl* entre estes dois tempos considerados. Relativamente aos 15 e 23 mA/cm^2 a diferença é maior, ocorrendo uma diminuição de azoto de 202 para 122 mg/L e 192 para 64 mg/L, respetivamente, dos 60 para os 120 min. Todavia, aos 60 min, os resultados finais já se encontram com interesse industrial, não se justificando um tempo de operação tão longo, que envolve maiores custos e maiores gastos de energia. Em particular, aos 90 min, os resultados são muito semelhantes aos de 120 min. Como tal, os 60 min podem ser equacionados como viáveis para o tempo de operação ideal ao processo, dado que se obtém 75,37%, 76,58% e 94,15%, de remoção de *N-Kjeldahl* para 15, 23 e 29 mA/cm^2 , respetivamente.

Para os valores de COD, a **Figura 5.3** mostra os resultados obtidos para as densidades de corrente iguais a 15 e 23 mA/cm² e observa-se que os valores de COD diminuíram até aos primeiros 60 min e tenderam a estabilizar a partir daí até ao fim da operação, removendo cerca de 20% e 25%, respetivamente. Para os 29 mA/cm², a eficiência de remoção de COD aos 60 min foi de 63% e tendeu a diminuir até aos 90 min. Contudo, após t=90 min deu-se um aumento da quantidade de COD. Este aumento pode ser justificado pela possível presença de moléculas nos lixiviados, como fenóis e compostos aromáticos, que sofrem polimerizações oxidativas, originando produtos poliméricos ou oligoméricos, incrementando, assim, a quantidade final de matéria orgânica. Este fenómeno foi também já observado noutros estudos por alguns investigadores (Chatzisyneon et al., 2009), indicando que, possivelmente, com o prolongamento do tempo de reação poderão formar-se produtos secundários indesejáveis.

Verificou-se, assim, uma maior eficiência na remoção de azoto do que na remoção de COD, como já observado noutros estudos, e, de acordo com os resultados obtidos nestes ensaios, estabeleceu-se um tempo total de operação igual a 60 min para os seguintes ensaios.

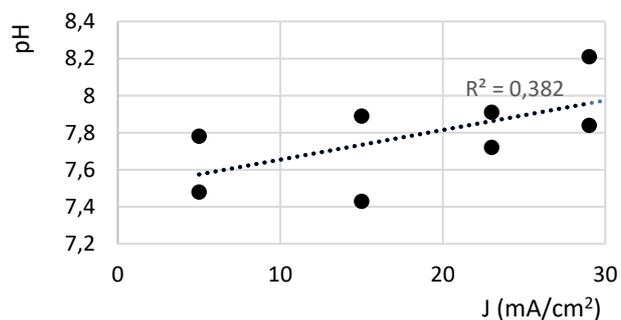
5.2.2 Efeito da densidade de corrente

A instalação do processo, tal como já foi referido, requer obrigatoriamente uma fonte de tensão e como tal, é necessário estabelecer uma densidade de corrente ótima. Nos ensaios referentes à amostra AL2 (E4 a E11), o objetivo foi avaliar o efeito da densidade de corrente, de modo a selecionar o melhor valor para os restantes ensaios. De modo a restringir a gama de valores, começou-se por testar 5, 15, 23 e 29 mA/cm² com esta amostra, operando com 5 elétrodos.

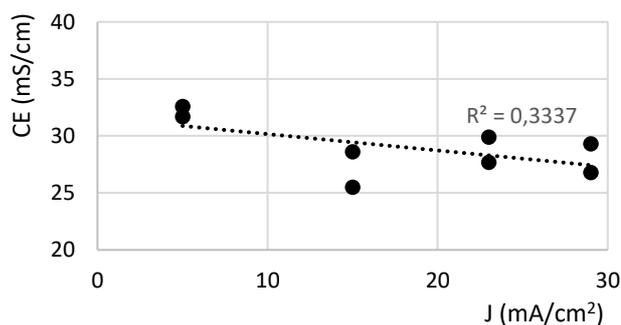
Na **Tabela 5.3** estão reportadas as propriedades iniciais do lixiviado AL2 antes de se iniciar o processo de eletro-oxidação, bem como os valores finais do processo nas várias densidades de corrente pré-estabelecidas. De modo a compreender a relação das evoluções dos parâmetros com as densidades de correntes estabelecidas, a **Figura 5.5** evidencia a linearidade obtida para as diferentes variáveis.

Tabela 5.3: Caracterização inicial e final do lixiviado AL2 a 5, 15, 23 e 29 mA/cm² (NE =5, t=60 min).

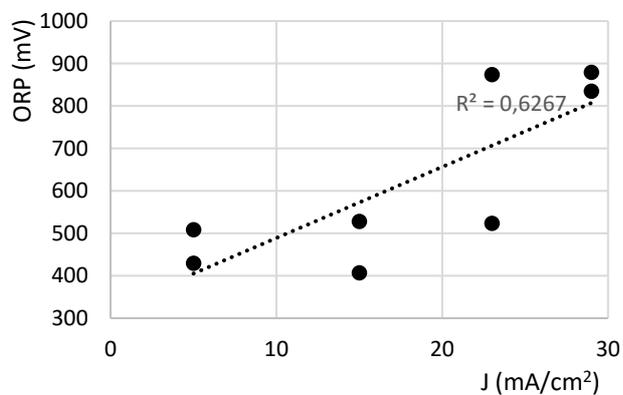
Ensaio	Densidade de corrente (mA/cm ²)	pH	CE (mS/cm)	ORP (mV)	N-Kjedahl (mg N/L)	COD (mg O ₂ /L)	% Remoção N-Kjedahl	% Remoção COD
VALORES INICIAIS		7,63	32,9	112	1450	3306		
E4	5	7,78	32,60	429	1369	3241	5,59 %	1,97 %
E5	5	7,48	31,70	508	1247	3000	14,00 %	9,25 %
E6	15	7,43	25,50	407	654	1987	54,80 %	39,90 %
E7	15	7,89	28,60	528	753	2698	48,07 %	18,39 %
E8	23	7,72	29,90	523	432	2398	70,20 %	27,46 %
E9	23	7,91	27,70	874	235	1224	83,79 %	62,98 %
E10	29	7,84	26,80	879	120	1054	91,72 %	68,12 %
E11	29	8,21	29,30	835	245	2162	83,10 %	34,60 %



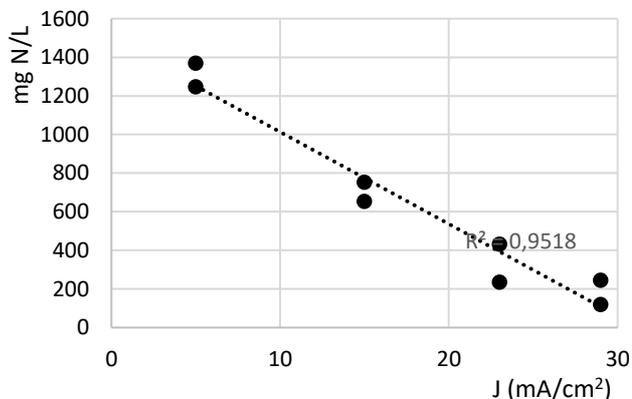
a)



b)



c)



d)

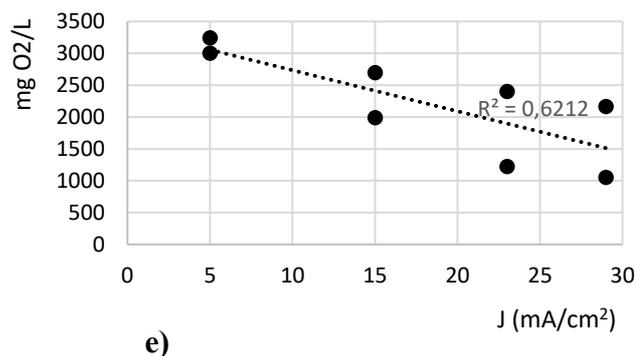


Figura 5.5: Evolução dos parâmetros **a)** pH, **b)** CE, **c)** ORP, **d)** N-Kjeldahl e **e)** COD com o aumento da densidade de corrente ($NE=5$, $t=60$ min).

Através da **Figura 5.5 a)**, observa-se um aumento generalizado do valor do pH, não sendo, no entanto muito significativo. De facto, a maior diferença verifica-se quando se opera a 29 mA/cm^2 , em que há um aumento de 7,63 (pH inicial) até 8,21. Estes resultados podem ser explicados pelo facto de que as reações químicas promovidas pelo cátodo e pelo ânodo levam à reação de evolução do hidrogénio e às reações redox da água, promovendo a produção de iões H^+ e de OH^- . Como o pH aumentou na maioria dos ensaios, significa que a produção de OH^- predominou (tornando assim a solução mais alcalina). Assim, com o aumento da densidade de corrente, o pH final dos lixiviados aumenta também. Este facto está relacionado com o aumento da velocidade de reação à medida que a densidade de corrente aumenta, o que facilita a ocorrência das reações não só responsáveis pela remoção dos contaminantes, mas também pela formação do OH^- .

Relativamente à CE, **Figura 5.5 b)**, realça-se um ligeiro decréscimo com o aumento da densidade de corrente. Na mesma lógica, o ORP aumentou também em todos os ensaios, sendo o mais elevado com 29 mA/cm^2 , indicando um forte poder de oxidar os compostos à medida que a densidade aumenta (**Figura 5.5 c)**).

No que toca à remoção dos compostos, excluiu-se de imediato a operação a 5 mA/cm^2 , como já era de esperar, por se estar a trabalhar a baixa energia, o que dificulta a difusão das espécies oxidantes bem como as reações químicas com os poluentes. Nestas condições, verifica-se que as remoções obtidas de N-Kjeldahl e de COD, não excederam os 14 % para ambos os casos, mantendo-se os valores de N-Kjeldahl e de COD no final ainda muito elevados, impróprios para descarga. Para 15, 23 e 29 mA/cm^2 , a remoção dos constituintes pretendidos já se revelou mais satisfatória, sendo esta gama a eleita a testar nos ensaios seguintes.

Na **Tabela 5.3** e pelas **Figura 5.5 d)** e **e)**, a remoção de N-Kjeldahl e de COD a 15 mA/cm^2 já atinge valores satisfatórios. No entanto, observa-se uma progressiva diminuição da quantidade de

N-Kjeldahl e de COD no final do processo à medida que a densidade de corrente aumenta, chegando a atingir-se com 29 mA/cm^2 uma remoção de N-Kjeldahl e de COD de 91,72 e 68,12%, respetivamente. Todavia, apesar de uma maior remoção da quantidade de N-Kjeldahl e de COD a operar a 29 mA/cm^2 , os gastos de energia serão superiores relativamente às operações a 15 e 23 mA/cm^2 . Deste modo, optou-se por prosseguir os estudos, preferencialmente, na gama dos 15 e 23 mA/cm^2 , de modo a tornar o processo energeticamente mais viável.

É de salientar, também, a discrepância entre valores verificada nos ensaios repetidos, nomeadamente na remoção de COD e na medição do ORP, destacando a dificuldade de caracterização de lixiviados, por se tratar de uma matriz muito complexa.

Adicionalmente, importa realçar a remoção da cor ao longo do tempo, como está representado na **Figura 5.6**, obtendo-se no final do processo um efluente amarelo claro, quase transparente, em todos os ensaios realizados neste trabalho. O cheiro das amostras assemelhava-se ao cheiro do cloro, comprovando a presença de espécies de cloro ativo.

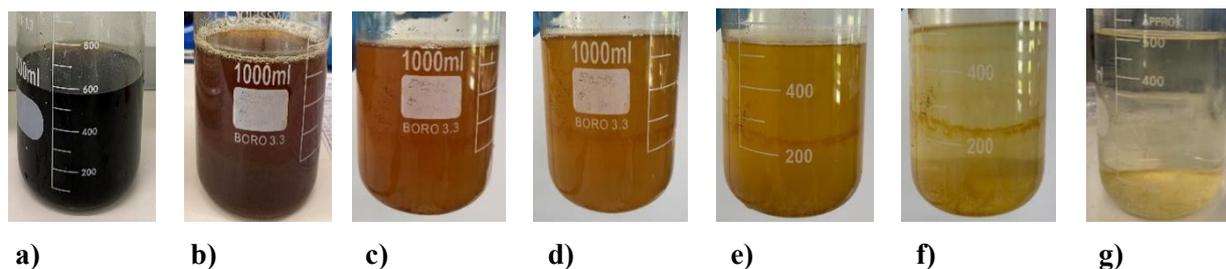


Figura 5.6: Evolução da cor do lixiviado AL2 a 15 mA/cm^2 com $NE =5$ para **a)** $t= 0 \text{ min}$, **b)** $t= 10 \text{ min}$, **c)** $t= 20 \text{ min}$, **d)** $t= 30 \text{ min}$, **e)** $t= 40 \text{ min}$, **f)** $t= 50 \text{ min}$, **g)** $t=60 \text{ min}$.

A formação de espuma verificou-se em todos os ensaios, tal como se ilustra na **Figura 5.7**. No entanto, à medida que a densidade de corrente diminuiu, verificou-se também uma diminuição da espuma formada. A espuma pode ser um problema a nível industrial e é o resultado da libertação dos gases no ânodo, designadamente o Cl_2 e O_2 , combinados com a presença de surfactantes no lixiviado (Ungureanu et al., 2020).



Figura 5.7: Espuma formada ao fim de 15 min de eletro-oxidação do lixiviado AL2 ($NE=5$ e $J=15 \text{ mA/cm}^2$).

Avaliou-se também a influência da densidade de corrente na amostra AL3 numa gama de densidades de corrente mais restrita, de acordo com os resultados obtidos anteriormente. Operou-se, portanto a 15 mA/cm^2 e 23 mA/cm^2 com 5 elétrodos durante 60 min (E12 e E13). As condições iniciais e finais do processo eletroquímico estão reportadas na **Tabela 5.4**. Para estes estudos, foram também avaliados os perfis das cinéticas de remoção para ambas as densidades, de modo a avaliar a velocidade de remoção.

Tabela 5.4: Resultados obtidos através do processo de eletro-oxidação com a amostra AL3 a 15 e 23 mA/cm^2 ($NE = 5$, $t=60 \text{ min}$).

Parâmetros	Inicial	Final	
		15 mA/cm^2	23 mA/cm^2
pH	7,74	8,05	8,12
CE (mS/cm)	42,00	39,60	38,90
ORP (mV)	-729	85	60
COD (mg O ₂ /L)	6503	3890	5201
N-Kjeldahl (mg/L)	3500	1470	375
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	2128	1344	934
N- NO ₃ ⁻ (mg /L)	52	206	501
% Remoção N-Kjeldahl		58 %	89,29 %
% Remoção COD		40,18 %	20,02 %

Não são observadas diferenças significativas entre os valores finais de pH e de CE, para além das descritas anteriormente - aumento do pH e diminuição da CE com o aumento da densidade. A medição do pH e da CE ao longo dos 60 min de operação permitiu aferir que a evolução destes dois parâmetros ocorre de uma forma progressiva, não havendo alterações bruscas no período de tempo estudado. Pelo contrário, o valor do ORP, teve um aumento significativo nos primeiros 15 min em ambos os casos, aumentando de -729 para 203 e 165 mV, respetivamente. Isto revela que a quantidade de espécies oxidantes nos primeiros 15 min aumenta subitamente no momento inicial do processo de

eletro-oxidação, como resultado da produção destas espécies no ânodo, o que faz aumentar a velocidade de remoção dos poluentes durante este tempo. Nos minutos subsequentes, o ORP continua a aumentar, contudo de uma forma mais lenta, tentando a estabilizar até aos 60 min.

Nas **Figura 5.8** a **Figura 5.10**, podem ser observadas as velocidades de remoção de N-Kjeldahl, N-NH₄⁺ e COD ao longo do tempo.

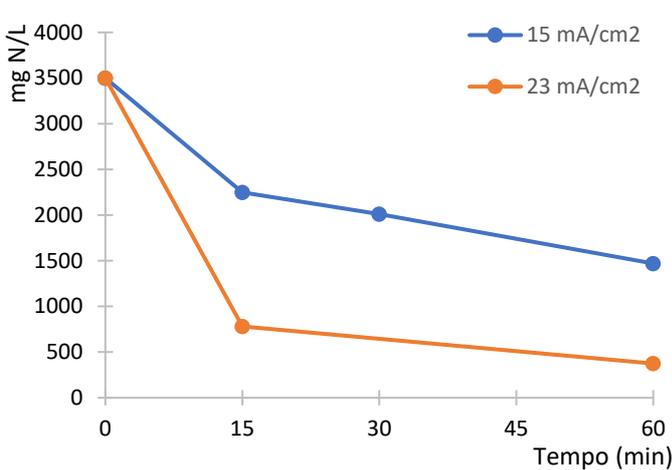


Figura 5.8: Evolução temporal do N-Kjeldahl (mg N/L) na amostra AL3 para 15 e 23 mA/cm² (NE =5, t=60 min).

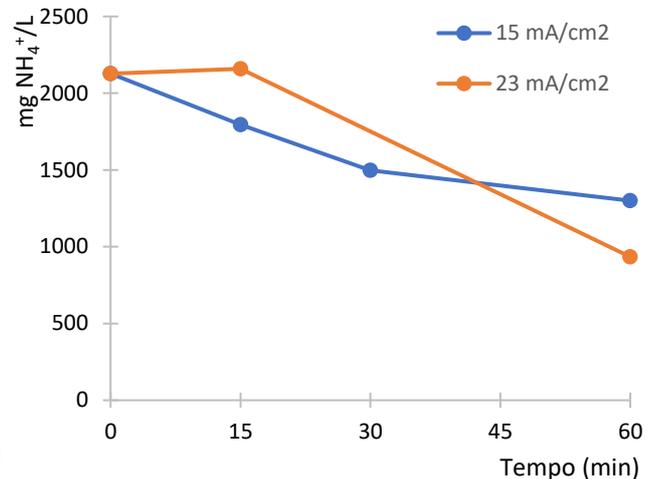


Figura 5.9: Evolução temporal de N-NH₄⁺ (mg N-NH₄⁺/L) na amostra AL3 para 15 e 23 mA/cm² (NE =5, t=60 min).

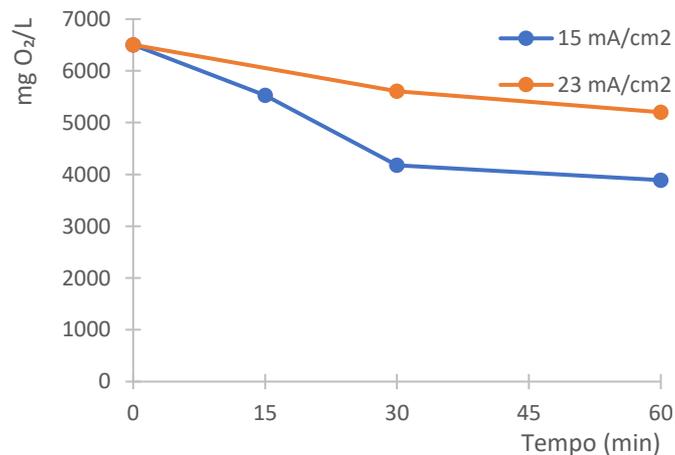


Figura 5.10: Evolução temporal da COD (mg O₂/L) na amostra AL3 para 15 e 23 mA/cm² (NE =5, t=60 min).

Relativamente à remoção do N-Kjeldahl, pela **Figura 5.8**, verifica-se que nos primeiros 15 min ocorre a maioria da remoção, destacando a maior velocidade quando se opera com 23 mA/cm², em que a percentagem de remoção atingiu 77,7%, enquanto que a 15 mA/cm² foi de 35,71%. A partir de t = 15 min, a quantidade de N-Kjeldahl continua a diminuir, no entanto de um modo menos acentuado. Esta significativa diferença a partir dos 15 min pode justificar-se devido a uma ligeira diminuição do potencial redox, como já observado, e da diminuição do potencial de tensão ao longo do tempo, que leva a uma menor atividade da oxidação. Para 15 mA/cm², a quantidade de N-Kjeldahl foi reduzida, então, de 3500 mg/L para 1470 mg/L no final dos 60 min, obtendo uma percentagem de

remoção final igual a 58%. Este valor ainda não se aproxima dos valores desejáveis, pelo que, neste caso, é recomendado implementar um método de tratamento posterior. A 23 mA/cm², a remoção do azoto é bastante mais satisfatória, atingindo um valor final igual a 375 mg/L, removendo cerca de 89% do N-*Kjeldahl*. Assim, era de esperar que a redução de N-NH₄⁺ fosse também maior para 23 mA/cm², tal como é observado.

A redução de N-NH₄⁺ aumentou também com o aumento da densidade de corrente, tal como seria previsto, dado que esta está englobada na quantidade de N-*Kjeldahl*. Assim, para os 23 mA/cm², em consequência de uma maior remoção de N-*Kjeldahl*, observou-se também uma maior remoção de N-NH₄⁺. A partir das reações já descritas, sabe-se que N-NH₄⁺ pode ser convertido a N-NO₃⁻ a partir da oxidação indireta (Equação 17), daí o aumento da quantidade de N-NO₃⁻ em ambos os ensaios. Estes resultados estão de acordo com a literatura e constata-se que quando a N-NH₄⁺ é removida totalmente, cessa a produção de N-NO₃⁻ (Cabeza et al., 2007) (**Figura 5.9**).

Relativamente aos valores de COD, para além de se remover menos quantidade, verifica-se que os primeiros 15 min não são tão significativos no que toca à sua remoção. A velocidade de remoção vai diminuindo gradualmente, obtendo valores finais de COD ainda elevados (5201 e 3890 mg O₂/L) com percentagens de remoção de 40,18 e 20,02% para 15 mA/cm² e 23 mA/cm², respetivamente. É de notar que para 15 mA/cm² a eficiência de remoção de COD foi quase o dobro em comparação à operação com 23 mA/cm², contrariamente ao esperado (pelo que estes ensaios devem ser repetidos no futuro) (**Figura 5.10**).

A diminuição da velocidade de remoção dos compostos ao longo do processo pode ser justificada pelo facto de existirem compostos com maior resistência à oxidação do que outros. De facto, a composição dos lixiviados é muito complexa, derivada da diversidade dos RSU em aterro e do tipo de reações (químicas e biológicas) que ocorrem ao longo do tempo (tempo de vida do aterro).

Considerando, de novo, a amostra AL1, mas desta vez, com foco na influência da densidade de corrente, testaram-se densidades de 15, 23 e 29 mA/cm², também com 5 elétrodos, durante 60 min (E14, E15 e E16) (**Tabela 5.5**).

Os valores de pH e de CE mostraram uma variação mais acentuada. O pH chega a aumentar de 7,95 (valor inicial medido na AL1) para 9,48 com 29 mA/cm². Pelo contrário, a CE revelou uma diminuição à medida que a densidade de corrente é aumentada, podendo observar-se uma diminuição de quase 45 % em relação ao valor inicial. Neste caso, o ORP mantém-se praticamente constante, e tal pode ser justificado ou pela presença de um possível agente redutor que não permita que o valor de ORP aumente ou por interferências na medição.

Tabela 5.5: Resultados obtidos através do processo de eletro-oxidação com a amostra AL1 a 15, 23 e 29 mA/cm² (NE=5, t=60 min).

Parâmetros	Iniciais	Finais		
		15 mA/cm ²	23 mA/cm ²	29 mA/cm ²
pH	7,95	8,76	9,08	9,48
CE (mS/cm)	94,70	81,60	62,60	53,70
ORP (mV)	242	237	293	263
COD (mg O ₂ /L)	1560	1164	1238	882
N-Kjeldahl (mg/L)	821	192	185	48
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	637	147	123	LD
N- NO ₃ ⁻ (mg/L)	23,3	99,6	119,4	440
% Remoção N-Kjeldahl		76,58%	77,44%	94,15 %
% Remoção COD		25,38 %	20,64 %	43,46 %

*LD: Limit of detection

A evolução da quantidade de N-Kjeldahl da amostra AL1 ao longo dos 60 min com as diferentes densidades de corrente pode ser observada na **Figura 5.11**. Salienta-se, de novo, a crescente remoção de N-Kjeldahl à medida que a densidade aumenta, obtendo 76,58 % de remoção para 15 mA/cm², 77,44% para 23 mA/cm² e atingindo um valor ótimo a 29 mA/cm² de 94,15 %, obtendo apenas 48 mg/ L de N-Kjeldahl final.

A evolução da quantidade de COD na amostra AL1 ao longo dos 60 min com as diferentes densidades de corrente pode ser observada na **Figura 5.12**.

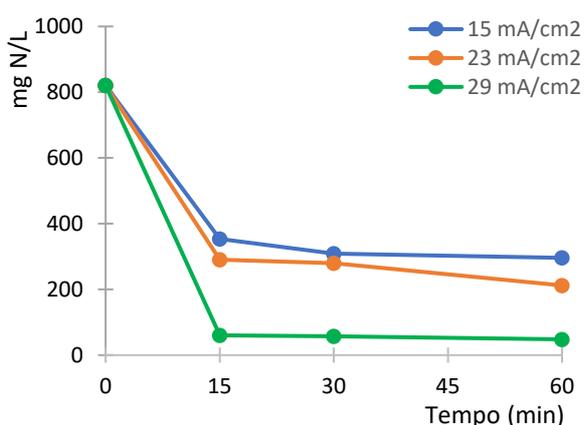


Figura 5.11: Evolução temporal do N-Kjeldahl (mg N/L) com a amostra AL1 para 15, 23 e 29 mA/cm² (NE=5, t=60 min).

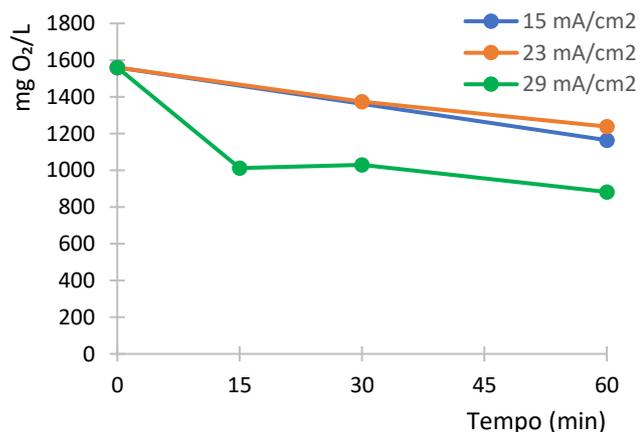


Figura 5.12: Evolução temporal do COD (mg O₂/L) com a amostra AL1 para 15, 23 e 29 mA/cm² (NE=5, t=60 min).

De novo, a maioria da remoção dos poluentes ocorre nos primeiros 15 min, sendo que no restante tempo a redução de azoto vai diminuindo, tendendo a estabilizar, principalmente quando a

densidade é de 29 mA/cm². Como se reduz a quantidade de N-*Kjeldahl* quase na sua maioria nos primeiros minutos, limita-se a sua quantidade disponível a converter no restante tempo. Para este caso, volta-se a referenciar uma eficiência de remoção de azoto superior com 23 mA/cm² em relação aos 15 mA/cm² no resultado final. No entanto, observa-se que nos 29 mA/cm², a eficiência de remoção atinge 94,15 %, sendo este valor o mais satisfatório e bastante plausível para o objetivo final do processo. O mesmo não se verifica na remoção de COD, dado que para 15 e 23 mA/cm², a percentagem de remoção foi de 25,38 % e 20,64 %, respetivamente, não existindo, mais uma vez, melhorias significativas de desempenho. No entanto, para os 29 mA/cm² a percentagem de remoção de COD quase que duplica (43,46 %). Deste exemplo, verifica-se que a diferença a operar entre 15 e 23 mA/cm² não foi significativa, dando-se assim preferência à densidade de corrente igual a 15 mA/cm² já que nestas condições os gastos de energia serão menores. Para além disto, é de notar os valores nulos obtidos de N-NH₄⁺ para 29 mA/cm², verificando, assim, uma oxidação do azoto em espécies como N-NO₃⁻.

5.2.3 Influência do número de elétrodos

Para avaliar a influência do número de elétrodos no sistema, optou-se por comparar uma configuração de 3 elétrodos (2 cátodos e 1 ânodo) com outra de 5 elétrodos (3 cátodos e 2 ânodos) com a amostra AL1 durante 60 min (E17 a E20). Estabeleceram-se densidades de corrente iguais a 15 e 23 mA/cm² e avaliou-se a evolução dos parâmetros para cada caso. Os resultados obtidos estão reportados na **Tabela 5.6**. É de salientar que como o número de elétrodos é diferente nos ensaios testados, a área de reação disponível é também diferente. Ao operar com NE=3 e com NE=5 a área de reação duplica, dado que com 3 elétrodos existe apenas um ânodo e com 5 elétrodos passa-se a operar com dois.

O pH aumentou com o número de elétrodos, bem como a CE diminuiu acentuadamente com NE=5. Estes resultados podem ser comparados com os resultados anteriores, na medida em que tanto o aumento da densidade de corrente, como o aumento do número de elétrodos denotam uma evolução mais evidente destes parâmetros. Tal é refletido, de igual modo, nas eficiências de remoção obtidas. Verifica-se que operar com NE=5, as percentagens de remoção de N-*Kjeldahl* foram maiores, obtendo-se 74,75% e 77,46% de remoção, para 15 e 23 mA/cm², respetivamente. Enquanto que com 3 elétrodos as percentagens de remoção foram de 57,8% e 74,54%.

Tabela 5.6: Resultados obtidos através do processo de eletro-oxidação com a amostra AL1 com 3 e 5 elétrodos ($J= 15\text{mA}/\text{cm}^2$, $t= 60$ min).

Parâmetros	Iniciais	15 mA/cm ²		23 mA/cm ²	
		3 elétrodos	5 elétrodos	3 elétrodos	5 elétrodos
pH	7,95	8,36	8,76	8,17	9,08
CE (mS/cm)	94,70	85,67	81,60	76,27	62,60
ORP (mV)	242	123	237	301	293
COD (mg O ₂ /L)	1560	1502	1164	1402	1238
N-Kjeldahl (mg/L)	821	346	207	209	185
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	637	298	LD	176	123
N-NO ₃ ⁻ (mg NO ₃ ⁻ /L)	23,2	73	99,6	107	119,4
% Remoção N-Kjeldahl		57,85 %	74,75%	74,54 %	77,46 %
% Remoção COD		3,72 %	25,38 %	10,12 %	20,64 %

*LD: Limit of detection

O N-NH₄⁺ chegou a ser removido na sua totalidade com 5 elétrodos, fazendo assim aumentar o valor de N-NO₃⁻, verificando-se, de igual modo, uma maior produção de N-NO₃⁻ com os 5 elétrodos, dado que a remoção de N-NH₄⁺ foi também maior.

Da mesma forma, observa-se uma redução na quantidade de COD, no entanto menos acentuada. Destaca-se uma maior eficiência com NE=5, obtendo 25,38% e 20,64% de remoção para 15 e 23 mA/cm², respetivamente, enquanto que para NE=3, apenas se removeu 3,72% e 10,12% para estas densidades consideradas. Verifica-se, assim, que há um impacto positivo no número de elétrodos. De facto, comprova-se o efeito da quantidade de área reacional disponível, o que possibilita atingir melhores resultados.

5.2.4 Influência do tipo de amostra

Como já referido, pretendeu-se também observar a influência da elevada variabilidade que os lixiviados têm em relação à sua carga de poluentes. Assim, testaram-se amostras de lixiviados industriais (AL4, AL5 e AL6), correspondente aos ensaios E21 a E23 com elevada carga orgânica, no sentido de analisar se o processo de eletro-oxidação é versátil para este tipo de matriz. Compararam-se este tipo de amostras de lixiviado com as amostras de lixiviado anteriormente estudadas (AL1, AL2 e AL3). As variáveis de análise foram novamente o azoto e a COD. A caracterização inicial destas amostras pode ser observada na **Tabela 5.7**.

Tabela 5.7: Caracterização dos lixiviados AL1 a AL6 ($J= 15 \text{ mA/cm}^2$, $NE=5$, $t=60 \text{ min}$).

	AL1	AL2	AL3	AL4	AL5	AL6
pH	7,95	7,63	7,74	6,73	5,41	5,20
CE (mS/cm)	94,70	32,90	42,00	51,20	63,40	48,70
ORP (mV)	242	112	-729	-457	192	436
COD (mg O₂/L)	1560	3306	6503	20595	75480	31700
N-Kjeldahl (mg/L)	821	1450	3500	2668	930	285
N-NH₄⁺ (mg/L)	637	n.d.	2128	1350	923	285
N-NO₃⁻ (mg/L)	67	n.d.	250	125	68	248

*n.d.: não definido

Verifica-se que a maior diferença observada é notoriamente na quantidade de COD inicial que atinge ordens de grandeza muito distintas das medidas anteriormente. Pretendeu-se estudar o efeito que esta carga poluente tem sob o processo de eletro-oxidação e como tal, avaliaram-se os parâmetros ao longo do processo, a 15 mA/cm^2 com 5 elétrodos durante 60 min e obtiveram-se os resultados finais reportados na **Tabela 5.8**.

Tabela 5.8: Resultados obtidos através do processo de eletro-oxidação com as amostras AL1 a AL6 ($J=15 \text{ mA/cm}^2$, $NE= 5$, $t=60 \text{ min}$).

	AL1	AL2	AL3	AL4	AL5	AL6
pH	8,76	7,43	8,05	5,02	4,59	5,33
CE (mS/cm)	81,60	25,50	39,60	47,3	63,7	46,3
ORP (mV)	237	407	85	650	1024	995
COD (mg O₂/L)	1164	654	3890	26790	33240	34620
N-Kjeldahl (mg /L)	192	1987	1470	403	880	285
N-NH₄⁺ (mg/L)	147	*n.d	1344	205,5	455,5	110
N- NO₃⁻ (mg/L)	99,6	*n.d	206	203	537	289
% Remoção N-Kjeldahl	76,58%	54,80%	58,00 %	84,00 %	5,37%	—
% Remoção COD	25,38 %	39,90%	40,18 %	-30,08%	56,96%	-9,21%

*n.d.: não definido

É evidente a discrepância e variedade de valores obtidos em todos os ensaios para todos os parâmetros. É de notar que as amostras de lixiviados industriais chegam a atingir valores de remoção negativos, o que indica que a quantidade de COD aumentou. Do mesmo modo, as eficiências de N-Kjeldahl revelam-se muito discrepantes, em que num dos casos (AL6) a diminuição da concentração de N-Kjeldahl não foi, de todo, observada e para AL4 removeu-se cerca de 84%. As eficiências de remoção de COD e N-Kjeldahl observadas para as amostras industriais claramente indicam dificuldades diversificadas desde erros na medição de parâmetros específicos (e.g. COD), que podem

dever-se em alguns casos a interferências analíticas, ou a interferências muito difíceis de detetar ao nível da eficiência do processo de eletro-oxidação. De facto, os lixiviados de aterro são uma matriz muito complexa, que pode ter elevada variabilidade temporal, sendo difícil prever a eficiência de um determinado processo. Estes resultados comprovam que para lixiviados com estas cargas de poluentes, o processo de eletro-oxidação pode não ser eficiente. Para além da maioria dos resultados não serem satisfatórias e apresentarem uma grande diferença em relação aos previamente obtidos, a **Figura 5.13** mostra um problema acrescido com a formação intensa de espumas.



Figura 5.13 - Espuma formada na amostra AL5 ($J= 15 \text{ mA/cm}^2$, $NE=5$, $t=30\text{min}$).

Tal resultado sugere que possivelmente teria que ser realizado um pré-tratamento, por exemplo, uma eletrocoagulação, que removesse parte da carga orgânica do lixiviado. Contudo, verificou-se uma remoção da cor, passando de uma aparência negra para um amarelo intenso nestas 3 amostras (AL4 a AL6), tal como se ilustra na **Figura 5.14** e que permite comparar a cor inicial do lixiviado bruto com a cor final ao fim de 60 min de eletro-oxidação. Apesar de se denotar uma remoção da cor dos lixiviados industriais, esta remoção foi consideravelmente mais perceptível e transparente para as amostras de lixiviados com menor carga orgânica (**Figura 5.15**).

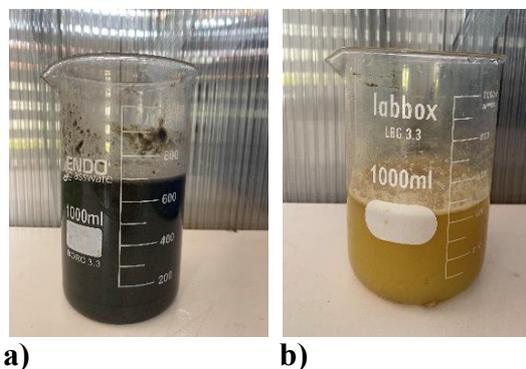


Figura 5.14: Evolução da cor do lixiviado AL5 **a)** no início do processo e **b)** no final do processo ($t=60 \text{ min}$, $J= 15 \text{ mA/cm}^2$, $NE=5$).

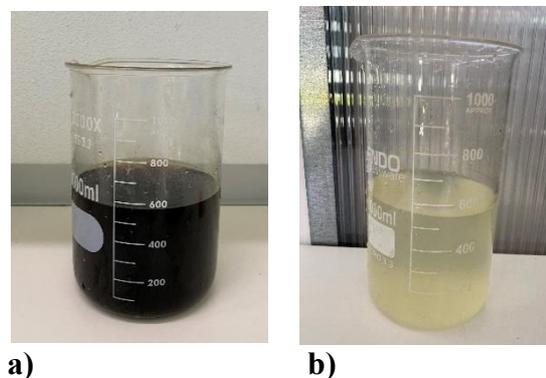


Figura 5.15: Evolução da cor do lixiviado AL1 **a)** no início do processo e **b)** no final do processo ($t=60 \text{ min}$, $J= 15 \text{ mA/cm}^2$, $NE=5$).

5.3 Análise económica

Uma das maiores limitações do processo de eletro-oxidação centra-se nos custos de operação, não só no tipo de materiais a utilizar nos elétrodos, mas, sobretudo, no custo de energia elétrica. Ao longo do trabalho confirmou-se que aumentando a densidade de corrente aplicada, a eficiência de remoção dos poluentes aumenta na sua maioria. Para aplicação do processo à escala industrial, é necessário realizar um estudo económico, que possa dar uma estimativa do custo. Neste caso, esta análise preliminar vai basear-se na estimativa do custo de tratamento para remover 1 kilograma de azoto.

Assim,

$$P = I \times V \quad (24)$$

em que P representa a potência em Watts (W), I a intensidade da corrente em Amperes (A) e V a tensão de voltagem (V). Os resultados podem ser convertidos em kWh, dado que as experiências foram realizadas sobretudo para um tempo de operação de 60 min. Tendo em conta o volume utilizado (aproximadamente 600 mL), a quantidade de azoto removida em cada experiência e sabendo que o custo de energia na empresa é cerca de 0,10€/kWh, calcularam-se os custos relativos à quantidade de azoto removido, expressos em EUR €/m³ (**Tabela 5.9**):

Tabela 5.9: Análise Económica do custo por cada kg de azoto removido para diferentes intensidades e configurações de elétrodos.

Ensaio	J (mA/cm ²)	NE	I (A)	Tensão de corrente (V)	Consumo energético (kWh/m ³)	Custos (€/kg N removido)
E10, E11	5	5	1,5	3,0	7,5	5,00
E3, E8, E9, E13, E16, E18, E21-E23	15	5	4,5	4,3	32,5	1,58 – 5,10
E2, E6, E7, E12, E15, E19, E20	23	5	7	5,2	60,6	1,94 – 9,60
E1, E4, E5, E14	29	5	9	6,1	91,5	7,00 – 11,8
E17	15	3	2,3	9,0	23,4	7,26
E19	23	3	3,5	12,0	70,0	11,43

Para além dos custos de operação aumentarem com a densidade de corrente aplicada, também a voltagem determina os custos energéticos (ver Equação 24). Assim, como se pode ver da **Tabela 5.9**, para a configuração de 3 elétrodos a voltagem aplicada ao reator é superior, e, portanto, também a energia consumida vai ser maior. Deste modo, para uma determinada densidade de corrente selecionada, quanto maior for o número de elétrodos, menor será o custo a nível industrial. Assim, de facto, operar com 15 e 23 mA/cm² com 5 elétrodos permitiu obter uma gama de custos mais adequada

no laboratório. Tendo em conta as eficiências de remoção obtidas, destacam-se os custos com 15 mA/cm², em que o valor máximo foi de 5,10 €/kg N removido. Enquanto que com 23 mA/cm², apesar de se terem alcançado baixos custos em alguns dos ensaios, o custo chegou a ascender a 9,60 €/kg N removido.

Em comparação com outras tecnologias de tratamento, a **Tabela 5.10** mostra que o processo de eletro-oxidação quando operado com 15 e 23 mA/cm², permite obter custos competitivos com outras tecnologias já aplicadas à escala industrial. Assim, contrariamente à desvantagem muitas vezes apontada ao processo de eletro-oxidação pelo seu elevado custo, os resultados são promissores para refutar essa mesma ideia. Na verdade, este trabalho demonstrou que se conseguem obter remoções de poluentes, em particular, do azoto, com custos na mesma ordem de grandeza de métodos já aplicados.

Tabela 5.10: Intervalo de custos para a remoção de N-NH₄⁺ consoante a tecnologia aplicada (Menkveld & Broeders, 2018).

Tecnologia	Eficiência	Custos (€/kg N removido)
Tratamento biológico	>95%	2,5-5,5
Processo <i>Anammox</i>	75%	1,5-3
Processo <i>Nijhuis Ammonia Recovery</i>	80-90%	1,0-3,0
Outros processos biológicos	75 %	>5,5
Eletro-oxidação (este estudo)	>70%	1,58 – 5,10

6. Conclusões e trabalho futuro

O objetivo deste trabalho, inserido no âmbito de um estágio curricular na VentilaQUA, foi o tratamento de lixiviados de aterro RSU, através de eletro-oxidação, tendo em vista a remoção de poluentes, nomeadamente de azoto total e de carência química de oxigénio (COD). O efeito de vários parâmetros como o tempo de operação, a densidade de corrente aplicada, o número de elétrodos e a quantidade de carga poluente presente nas amostras foram avaliados. A eficácia do tratamento teve por base a quantidade removida de N-*Kjeldahl* e de COD, bem como a avaliação de outros parâmetros que caracterizam os lixiviados (e.g. N-NH₄⁺).

Inicialmente, estudou-se o tempo de operação do processo, tendo-se estabelecido um tempo máximo de operação igual a 120 min. Para tal, foram realizados estudos cinéticos, recolhendo amostras para análise ao longo do tempo. Os resultados mostraram que a remoção dos poluentes aumenta com o tempo, mas após 60 e 90 min, as taxas de degradação são bastantes baixas na maioria dos casos. Assim, optou-se por um tempo de operação de 60 min para os restantes ensaios, de modo a reduzir também os custos operatórios do processo.

Ao longo da eletro-oxidação, verificou-se o elevado impacto que a densidade de corrente tem relativamente à remoção de azoto, aumentando progressivamente a sua eficiência de remoção à medida que a densidade aumentava também. No que concerne a quantidade de COD removido, estas eficiências não se relevaram tão significativas, não exibindo uma correlação notória entre o aumento de densidade de corrente e a remoção de COD. É importante ter em conta que a oxidação indireta a partir de espécies de cloro ativo é predominante, o que favorece e facilita a remoção de azoto presente em solução. Do mesmo modo, do estudo relativo ao número de elétrodos, conclui-se que a operação com 5 elétrodos (3 cátodos e 2 ânodos) favorece a remoção dos contaminantes em comparação com 3 elétrodos (2 cátodos e 1 ânodo) e que os custos associados aos 5 elétrodos são significativamente mais baixos do que com 3 elétrodos.

Assim, as máximas eficiências de remoção foram obtidas com a amostra AL1, em que se removeu 91,72% de N-*Kjeldahl* e 68,12% de COD com 5 elétrodos a operar a 29 mA/cm² durante 60 min. Contudo, a partir da análise económica realizada, verifica-se um aumento do custo de operação do processo à medida que a densidade de corrente aumenta. Assim, para 29 mA/cm², os custos de operação não só são superiores em relação às restantes densidades, como superam os custos de tratamento de outros processos para a remoção de azoto. Quando se operou a 15 e 23 mA/cm², os resultados foram muitas vezes semelhantes. Neste sentido, considerou-se como solução ótima a operação com 15 mA/cm² com 5 elétrodos durante 60 min com um custo de 1,58 – 5,10€/kg N removido.

Em suma, o processo de eletro-oxidação foi capaz de atingir níveis de remoção satisfatórios face aos objetivos iniciais do trabalho, pelo que se revelou como um método com futuro promissor. A eficácia pretendida depende de diversos fatores, derivados da variabilidade da composição do lixiviado e dos parâmetros operatórios que influenciam o sistema. Como tal, há uma margem de progressão promissora para este processo, com perspetivas de implementação do sistema à escala industrial.

Trabalho futuro

Os lixiviados tratados através de eletro-oxidação realizada neste trabalho prosseguiram para um tratamento biológico realizado também na empresa VentilAQUA, sendo a eficiência global, em geral, muito aceitável para reduzir a quantidade de azoto e de COD. Contudo, amostras como as do aterro AT3 não obtiveram o mesmo sucesso, devido à elevada carga orgânica. A empresa já recorre frequentemente ao processo de eletrocoagulação por si só, e como tal, seria como boa opção inserir um pré-tratamento quando as amostras de lixiviado apresentam elevada carga orgânica.

Neste trabalho, apenas foi estudado um tipo de elétrodo. Porém, a literatura tem evidenciado que o tipo de materiais e de óxidos incorporados nos ânodos podem ter elevada eficiência no processo, dado que oxidam mais facilmente a matéria orgânica. Este poderá ser um aspeto a pesquisar no futuro, já que as percentagens de remoção de COD neste trabalho não alcançaram valores satisfatórios.

Vários estudos na área de tratamento de efluentes têm destacado a influência do pH, de forma a atingir condições que permitam a predominância de determinadas espécies que favoreçam a remoção dos poluentes. Este fator pode ser muito relevante para a remoção de N-NH_4^+ . Assim, sugere-se que no futuro, se avalie em particular a gama de pH entre 4-6, de modo a entender a influência que cada espécie de cloro ativo tem no processo.

Acrescente à importante vertente ambiental deste processo, poderá ainda estudar-se a viabilidade da recuperação do hidrogénio libertado no processo, em vez do mesmo ser libertado para a atmosfera. Assim, poderá melhorar-se a análise de rentabilidade deste método bem como a relação custo/benefício. Habitualmente, o hidrogénio pode ser recuperado a partir de um separador de membranas e após a sua captura poderá ser reutilizado na indústria para diversas aplicações ou mesmo para fins energéticos. Do ponto de vista ambiental, podemos concluir que a eletro-oxidação é uma solução muito vantajosa para o tratamento dos RSU, minorando os fortes impactos que os lixiviados dos aterros sanitários induzem no meio ambiente e que importa explorar e implementar.

Referências

- Anglada, Á., Urtiaga, A. M., & Ortiz, I. (2010). Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3), 729–735. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.073>.
- Anglada, Á., Urtiaga, A., & Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications. In *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (Vol. 84, Issue 12, pp. 1747–1755). <https://doi.org/10.1002/jctb.2214>.
- Anglada, Á., Urtiaga, A., Ortiz, I., Mantzavinos, D., & Diamadopoulos, E. (2011). Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. *Water Research*, 45(2), 828–838. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.017>.
- Araújo, D. T. (2015). *Desenvolvimento de Ânodos Dimensionalmente Estáveis contendo misturas ternárias entre RuO₂ e IrO₂ com SeO₂ e SnO₂ e SbO₂ para a degradação de Benzeno e Naftaleno*.
- Bashir, M. J. K., Isa, M. H., Kutty, S. R. M., Awang, Z. bin, Aziz, H. A., Mohajeri, S., & Farooqi, I. H. (2009). Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation. *Waste Management*, 29(9), 2534–2541. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.05.004>.
- Cabeza, A., Urtiaga, A. M., & Ortiz, I. (2007). Electrochemical treatment of landfill leachates using a boron-doped diamond anode. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(5), 1439–1446. <https://doi.org/10.1021/ie061373x>.
- Cabeza, A., Urtiaga, A., Rivero, M. J., & Ortiz, I. (2007). Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 144(3), 715–719. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.106>.
- Chatzisyneon, E., Xekoukoulotakis, N. P., Diamadopoulos, E., Katsaounis, A., & Mantzavinos, D. (2009). Boron-doped diamond anodic treatment of olive mill wastewaters: Statistical analysis, kinetic modeling and biodegradability. *Water Research*, 43(16), 3999–4009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.007>.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11–41. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>.
- Chu, Y., Zhang, Q., & Xu, D. (2008). Advanced treatment of landfill leachate from a sequencing batch reactor (SBR) by electrochemical oxidation process. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 7(6), 627–633. <https://doi.org/10.1139/S08-035>.

- Cossu, R., Polcaro, A. M., Lavagnolo, M. C., Mascia, M., Palmas, S., & Renoldi, F. (1998). Electrochemical treatment of landfill leachate: Oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. *Environmental Science and Technology*, 32(22), 3570–3573. <https://doi.org/10.1021/es971094o>.
- Costa, T. J. S. (2015). *Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos em Portugal*
- Deborde, M., & von Gunten, U. (2008). Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—Kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research*, 42(1-2), 13–51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.025>.
- Deng, Y., & Englehardt, J. D. (2007). Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Management*, 27(3), 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.02.004>.
- Espinoza-Montero, P. J., Vega-Verduga, C., Alulema-Pullupaxi, P., Fernández, L., & Paz, J. L. (2020). Technologies employed in the treatment of water contaminated with glyphosate: A review. In *Molecules* (Vol. 25, Issue 23). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules25235550>.
- Feki, F., Aloui, F., Feki, M., & Sayadi, S. (2009). Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor. *Chemosphere*, 75(2), 256–260. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.013>.
- Fernandes, A., Pacheco, M. J., Ciriaco, L., & Lopes, A. (2015). Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vols 176–177, pp. 183–200). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.052>.
- Fernandes, A., Santos, D., Pacheco, M. J., Ciriaco, L., & Lopes, A. (2014). Nitrogen and organic load removal from sanitary landfill leachates by anodic oxidation at Ti/Pt/PbO₂, Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O₄ and Si/BDD. *Applied Catalysis B: Environmental*, 148–149, 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.060>.
- Gendel, Y., & Lahav, O. (2012). Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 63, 209–219. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.092>.
- Golwala, H., Saha, B., Zhang, X., Bolyard, S. C., He, Z., Novak, J. T., Deng, Y., Brazil, B., DeOrio, F. J., & Iskander, S. M. (2022). Advancement and Challenges in Municipal Landfill Leachate Treatment—The Path Forward! *ACS ES&T Water*, 2(8), 1289–1300. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.2c00216>.

- Guo, W., Zhang, K., Liang, Z., Zou, R., & Xu, Q. (2019). Electrochemical nitrogen fixation and utilization: Theories, advanced catalyst materials and system design. *Chemical Society Reviews*, 48(24), 5658–5716. <https://doi.org/10.1039/c9cs00159j>.
- Guo, Z., Zhang, Y., Jia, H., Guo, J., Meng, X., & Wang, J. (2022). Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation. In *Science of the Total Environment* (Vol. 806). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150529>.
- Guvenc, S. Y., Daniser, Y., Can-Güven, E., Varank, G., & Demir, A. (2022). Pre-coagulated landfill leachate treatment by Electro-oxidation using MMO/Ti, Pt/Ti, and graphite anodes. *Environmental Engineering Research*, 28(1), 210419–0. <https://doi.org/10.4491/eer.2021.419>.
- Kjeldsen, P., Barlaz, M. A., Rooker, A. P., Baun, A., Ledin, A., & Christensen, T. H. (2002). Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 32, Issue 4, pp. 297–336). <https://doi.org/10.1080/10643380290813462>.
- Kunz, A., & Mukhtar, S. (2016). Hydrophobic membrane technology for ammonia extraction from wastewaters. In *Engenharia Agricola* (Vol. 36, Issue 2, pp. 377–386). Sociedade Brasileira de Engenharia Agricola. <https://doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v36n2p377-386/2016>.
- Lang, Z., Zhou, M., Zhang, Q., Yin, X., & Li, Y. (2020). Comprehensive treatment of marine aquaculture wastewater by a cost-effective flow-through electro-oxidation process. *Science of the Total Environment*, 722, 137812. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137812>.
- Li, L., Yao, J., Fang, X., Huang, Y., & Mu, Y. (2017). Electrolytic ammonia removal and current efficiency by a vermiculite-packed electrochemical reactor. *Scientific Reports*, 7. <https://doi.org/10.1038/srep41030>.
- Lima, R. M. G., da Silva Wildhagen, G. R., da Cunha, J. W. S. D., & Afonso, J. C. (2009). Removal of ammonium ion from produced waters in petroleum offshore exploitation by a batch single-stage electrolytic process. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 1560–1564. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.058>.
- Lippi, M., Gaudie Ley, M. B. R., Mendez, G. P., & Felix Cardoso Junior, R. A. (2018). State of Art of Landfill Leachate Treatment: Literature Review and Critical Evaluation. *Ciência e Natura*, 40, 78. <https://doi.org/10.5902/2179460x35239>.
- Lusa. (2021, November 8). Portugal produziu em 2020 mais resíduos e não chegou perto das metas de reciclagem. Público.

- <https://www.publico.pt/2021/11/08/sociedade/noticia/portugal-produziu-2020-residuos-nao-chegou-perto-metas-reciclagem-1984170>
- Maria, M. A. (2010). *Caracterização de lixiviados de aterros sanitários e industrial da região metropolitana de Belo Horizonte*.
- Menkveld, H. W. H., & Broeders, E. (2018). Recovery of ammonia from digestate as fertilizer. *Water Practice and Technology*, 13(2), 382–387. <https://doi.org/10.2166/wpt.2018.049>.
- Moreira, F. C., Soler, J., Fonseca, A., Saraiva, I., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., & Vilar, V. J. P. (2015). Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate. *Water Research*, 81, 375–387. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.036>.
- Mousty, C., Fó Ti, G., Comninellis, C., & Reid, V. (1999). Electrochemical behaviour of DSA type electrodes prepared by induction heating. In *Electrochimica Acta* (Vol. 45). National Geographic Society. *Water Inequality*. <https://education.nationalgeographic.org/resource/water-inequality>
- Our World in Data. (2019). Clean Water. <https://ourworldindata.org/water-access>
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 109(12), 6541–6569. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>.
- Panizza, M., Delucchi, M., & Sirés, I. (2010). Electrochemical process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(10), 1721–1727. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0109-7>.
- Panizza, M., & Martinez-Huitle, C. A. (2013). Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate - Comparison between Ti-Ru-Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode. *Chemosphere*, 90(4), 1455–1460. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.006>.
- Patake, V. D., Lokhande, C. D., & Joo, O. S. (2009). Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: Effect of surface treatments. *Applied Surface Science*, 255(7), 4192–4196. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.005>.
- Pearce, G. (2007). Introduction to membranes: Filtration for water and wastewater treatment. *Filtration and Separation*, 44(2), 24–27. [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(07\)70052-6](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(07)70052-6).
- Ramalho, A. M. Z. (2008). *Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de Cu²⁺, Zn²⁺, Fenol e BTEX em Água Produzida*.
- Rieger, P. H. (1994). *Electrochemistry*. Springer Netherlands.

- Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., & Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 150, Issue 3, pp. 468–493). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>.
- Santos, J. E. L. (2016). *Produção do ânodo de ti/tio₂-nanotubos/pbo₂ para eletrogeração de oxidantes fortes e sua aplicação na eliminação eletroquímica do corante vermelho ácido I*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117525>.
- Santos, J. P. T. da S. (2021). *Estudo da Eletro-Oxidação de Poluentes sobre Ânodos Dimensionalmente Estáveis Comerciais (ADE) Modificados com Platina*.
- Seca, H. F. A. (2015). *Tratamento de Águas Residuais por Processos de Eletro-oxidação*.
- Silva, W. D. A. (2018). *Avaliação da toxicidade em lixiviados de aterro sanitário tratados eletroquimicamente*.
- Tchobanoglous, G., & Eddy, M. (2014). *Wastewater engineering : treatment and resource recovery. Volume I*. McGraw-Hill.
- Teng, C., Zhou, K., Peng, C., & Chen, W. (2021). Characterization and treatment of landfill leachate: A review. In *Water Research* (Vol. 203). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117525>.
- Turro, E., Giannis, A., Cossu, R., Gidarakos, E., Mantzavinos, D., & Katsaounis, A. (2011). Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1–3), 460–465. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.085>.
- Ungureanu, N., Vladuț, V., Cristea, M., & Cujbescu, D. (2020). Wastewater electrooxidation using stainless steel electrodes. *E3S Web of Conferences*, 180. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202018003015>.
- Vaverková, M. D. (2019). Landfill impacts on the environment— review. In *Geosciences (Switzerland)* (Vol. 9, Issue 10). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/geosciences9100431>.
- Wiszniewski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., & Weber, J. v. (2006). Landfill leachate treatment methods: A review. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 4, Issue 1, pp. 51–61). <https://doi.org/10.1007/s10311-005-0016-z>.
- Yao, J., Mei, Y., Jiang, J., Xia, G., & Chen, J. (2022). Process Optimization of Electrochemical Treatment of COD and Total Nitrogen Containing Wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(2). <https://doi.org/10.3390/ijerph19020850>.
- Yousefpour, M., & Shokuhy, A. (2012). Electrodeposition of TiO₂-RuO₂-IrO₂ coating on titanium substrate. *Superlattices and Microstructures*, 51(6), 842–853. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.03.024>.

-
- Zhang, H., Ran, X., Wu, X., & Zhang, D. (2011). Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1–3), 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.097>.
- Zhou, B., Yu, Z., Wei, Q., Long, H. Y., Xie, Y., & Wang, Y. (2016). Electrochemical oxidation of biological pretreated and membrane separated landfill leachate concentrates on boron doped diamond anode. *Applied Surface Science*, 377, 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.045>.