

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Carlos Dante Gamarra Güere

Uso de processos eletroquímicos para redução de DQO de mistura de poluentes baseada na composição de fluidos de aterros sanitários

Orientador: **PROF. DR. ARTUR DE JESUS MOTHEO**

São Carlos – SP

2023

Carlos Dante Gamarra Güere

Uso de processos eletroquímicos para redução de DQO de mistura de poluentes baseada na composição de fluidos de aterros sanitários

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos, SP

2023

Ficha catalográfica

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:


10-11-2023.

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Gamarra Güere, Carlos Dante

Uso de processos eletroquímicos para redução de DQO de mistura de poluentes baseada na composição de fluidos de aterros sanitários / Carlos Dante Gamarra Güere. — São Carlos, 2023.

103 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

1. Oxidação eletroquímica. 2. Compostos orgânicos. 3. Combinação de tecnologias. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8



DEDICATÓRIA

*Dedico esta tese aos meus pais, a minha
família, as amizades construídas e a
todos que apoiaram de alguma forma
esse trabalho*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo pela confiança depositada em mim e pela orientação no trabalho nesses anos da minha vida em São Carlos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedidas com Código de Financiamento 88882.331032/2019-01.

Aos professores que fizeram parte da banca de Qualificação, Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza e Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, por suas sugestões e correções na parte teórica.

Ao membro da banca de seminário, Prof. Dr. Frank Nelson Crespilho, pelas informações compartilhadas.

Aos membros da banca de defesa, Prof. Dra. Renata Colombo, Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos, Prof. Dr. Marcelo Zaiat e Prof. Dr. Fernando Cruz de Moraes por todas as sugestões e correções para acrescentar a qualidade desta Tese.

À Dra. Thays de Souza Lima pela orientação científica e coordenação na organização deste trabalho.

Ao pessoal do laboratório de Eletroquímica Interfacial e Ambiental do IQSC-USP por toda ajuda no laboratório, discussões científicas, amizade e companheirismo nessa longa jornada.

Aos meus amigos da pós-graduação no IQSC-USP e a toda minha família pela força e confiança em mim.

Às funcionárias do setor de pós-graduação do IQSC-USP pela inestimável ajuda e compreensão.

Finalmente agradeço àqueles que tive a oportunidade de conhecer, compartilhar alguns momentos e que participaram direta ou indiretamente de minha vida durante esses anos de atividade acadêmica

RESUMO

GAMARRA-GÜERE, C. D. **Uso de processos eletroquímicos para redução de DQO de mistura de poluentes baseada na composição de fluidos de aterros sanitários.** 2023. Tese (Doutorado em Ciências - Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023).

Resíduos sólidos urbanos, depois de depositados em lixões municipais, são liquefeitos por decomposição, os quais, juntamente com a água da chuva, dão origem a uma mistura de poluentes com elevado valor da demanda química de oxigênio (DQO). Esse lixiviado possui composição complexa por ter contaminantes orgânicos, inorgânicos e microbianos de difícil degradação, que pode vir a atingir o solo ou corpos aquáticos e contaminá-los. Dentre as numerosas possibilidades para degradar esse lixiviado, os processos eletroquímicos e suas combinações têm sido considerados promissórios. No presente trabalho é avaliada a eficiência da eletrocoagulação com ânodo de alumínio, eletrooxidação com ânodo de mistura de óxidos metálicos comercial ($\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$) e de processos sequencialmente combinados, eletrocoagulação/eletrooxidação e eletrocoagulação/foto-eletrooxidação, na remoção da DQO da mistura de poluentes orgânicos, baseada na composição de lixiviado proveniente de aterro sanitário, de 420 mg L^{-1} (médio DQO) e 84 mg L^{-1} (baixo DQO) de DQO inicial. Os parâmetros avaliados foram DQO inicial e densidade de corrente aplicada e, em todos os casos, a variável dependente foi a completa remoção de DQO. A eletrooxidação assistida por radiação UV aumentou o desempenho da degradação diminuindo a DQO. Foi observada, em solução de baixo DQO (84 mg L^{-1}) com 60 min de eletrooxidação, uma remoção de 38,2 % da DQO, com uma eficiência de corrente de 0,91 %. Já no processo de foto-eletrooxidação, a mesma solução apresentou em 60 min uma remoção de 41,6 % da DQO, com uma eficiência de corrente de 0,99 %. O processo sequencial de eletrocoagulação seguido de eletrooxidação indica que esta pode ser uma alternativa para degradar esses contaminantes com valor mediano de DQO, uma vez que houve uma remoção total da DQO em 240 min, enquanto que a eletrooxidação sozinha a remoção total ocorreu em 360 min.

Palavras-chave: oxidação eletroquímica; compostos orgânicos; combinação de tecnologias.

ABSTRACT

GAMARRA-GÜERE, C. D. **Use of electrochemical processes to reduce the COD of a mixture of pollutants based on the composition of landfill fluids.** 2023. Thesis (Doctorate in Science - Chemistry, São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Carlos, 2023).

Urban solid waste, after deposited in municipal landfills, are liquefied by decomposition, which, together with rainwater, give rise to a mixture of pollutants with a high chemical oxygen demand (COD) value. This leachate has a complex composition as it contains organic, inorganic and microbial contaminants that are difficult to degrade, which can reach the soil or aquatic bodies and contaminate them. Among the numerous possibilities for degrading this leachate, electrochemical processes and combinations have been considered promising. In the present work it is available for the efficiency of electrocoagulation with an aluminum anode, electrooxidation with a commercial metal oxide mixture anode ($\text{Ti/Ti}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_2$) and sequentially combined processes, electrocoagulation/electrooxidation and electrocoagulation/photo-electrooxidation, in removal of COD from the mixture of organic pollutants, based on a composition of leachate from a sanitary landfill, of 420 mg L^{-1} (medium COD) and 84 mg L^{-1} (low COD) of initial COD. The parameters evaluated are the initial COD and the applied current density and, in all cases, a variation dependent on a complete elimination of COD. Electrooxidation assisted by UV radiation increases the degradation by decreasing the COD. As observed, in a low COD solution (84 mg L^{-1}) with 60 minutes of electrooxidation, an elimination of 38.2% of COD, with a current efficiency of 0.91%. In photo-electrooxidation process, the same solution that is presented in 60 minutes with an elimination of 41.6% of COD, with a current efficiency of 0.99%. The sequential process of electrocoagulation followed by electrooxidation indicates that it can be an alternative to degrade these contaminants with a median COD values, as long as total COD removal is achieved in 240 minutes, whereas electrooxidation alone provides total removal in 360 min.

Keywords: electrochemical oxidation; organic compounds; combination of technologies.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Contaminação de lençol freático em aterros ¹¹	19
Figura 2 - (a) Aterro Sanitário de RSU ideal. Fonte: Adaptação do Berticelli et al. 2016 ¹⁷ . (b) Problemas em aterro sanitário: emissão de gases de efeito estufa, vazamento de lixiviado e rompimento do declive. Fonte: Adaptação de Feng 2020 ²¹	20
Figura 3 - Aterro sanitário de Bhandewadi, Bangalore, India. 1.200 tons de resíduos por dia. Fonte: Adaptado de Manjunatha et al. ²⁵	22
Figura 4 - Esquema de eletrocoagulação. Fonte: Adaptado de Xu et al. 2018 ⁶⁶	29
Figura 5 - Esquema de eletrooxidação direta. Fonte: Adaptado de Chiang et al. 1995 ⁶⁷	30
Figura 6 - Esquema de eletrooxidação indireta mediada por radicais hidroxila. Fonte: Adaptado de Mandal et al. 2017 ⁷⁰	30
Figura 7 - Esquema de eletrooxidação indireta, mediada por cloro. Fonte: Adaptado de Mandal et al. 2017 ⁷⁰	31
Figura 8 - Esquema da configuração da célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único, para ânodos de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ . Fonte: próprio autor..	37
Figura 9 - Esquema da configuração da célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único, para ânodos de Alumínio. Fonte: próprio autor	37
Figura 10 - Esquema da configuração da célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único, para ânodos de Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ , com uma janela para irradiação UV. Fonte: próprio autor	38
Figura 11 - Esquema de instalação de eletrooxidação contendo: a célula eletroquímica de fluxo de filtro prensa com ânodo e cátodo de alumínio, bomba peristáltica, e o reservatório. Fonte: Próprio autor.....	40
Figura 12 - Esquema de instalação de eletrooxidação contendo: a célula eletroquímica de fluxo de filtro prensa com ânodo DSA [®] e malha de titânio como cátodo, bomba peristáltica, e o reservatório. Fonte: Próprio autor.....	41
Figura 13 - Esquema de instalação de eletrooxidação contendo: a lâmpada UV, a célula eletroquímica de fluxo de filtro prensa com ânodo DSA [®] e malha de titânio como cátodo, bomba peristáltica, e o reservatório. Fonte: Próprio autor.....	41
Figura 14 - Foto da Câmara UV: a) sistema montado com o reservatório, a bomba peristáltica, e câmara UV fechada. b) câmara UV aberta, contendo a célula de filtro prensa e a Lâmpada UV. Fonte: Próprio autor	42
Figura 15 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de eletrocoagulação; (b) perfil de pH em função de tempo de eletrocoagulação. Usando eletrodos de alumínio, em diferentes densidades de corrente: (●) 5 (●) 10, (●) 15 e (●) 20 mA cm ⁻² (Início: DQO = 83,9 mg L ⁻¹ e pH 6,85). Fonte: Autoria própria.	49
Figura 16 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de eletrocoagulação; (b) perfil de pH em função de tempo de eletrocoagulação. Usando	

eletrodos de alumínio, em diferentes densidades de corrente: (●) 5 (●) 10, (●) 15 e (●) 20 mA cm⁻² (Início: DQO=83,9 mg L⁻¹, e pH 6,85). Fonte: Autoria própria.....49

Figura 17 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo de eletrocoagulação; (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo de eletrocoagulação. Usando eletrodos de alumínio, em diferentes densidades de corrente: (●) 5 (●) 10, (●) 15 e (●) 20 mA cm⁻² (Início: DQO = 83,9 mg L⁻¹, pH = 6,85). Fonte: Autoria própria.51

Figura 18 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de eletrocoagulação; (b) perfil de pH em função de tempo de eletrocoagulação. Usando eletrodos de alumínio, (●) 20 mA cm⁻² (Início: DQO=420 mg L⁻¹, e pH 7,25). Fonte: Autoria própria.....53

Figura 19 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo de eletrocoagulação; (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo de eletrocoagulação. Usando eletrodos de alumínio, (●) 20 mA cm⁻² (Início: DQO = 83,9 mg L⁻¹, pH 6,85). Fonte: Autoria própria.54

Figura 20 - Mudança de coloração na eletrocoagulação com ânodo de alumínio, 20 mA cm⁻² de 420 mg L⁻¹ de DQO de lixiviado simulado. Fonte: Autoria própria....56

Figura 21 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de eletrooxidação; (b) perfil de pH em função de tempo de eletrooxidação. Usando ânodo comercial de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, em diferentes densidades de corrente: (●) 20 (●) 40, (●) 60 e (●) 80 mA cm⁻² (Início: DQO=420 mg L⁻¹, e pH 7,25). Fonte: Autoria própria.59

Figura 22 - Formação de espuma no reservatório durante a eletrooxidação de solução com DQO = 420 mg L⁻¹ com densidade de corrente de 80 mA cm⁻². Referencial até 60 minutos. Fonte: Autoria própria.60

Figura 23 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo de eletrooxidação; (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo de eletrooxidação. Usando ânodo comercial de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, em diferentes densidades de corrente: (●) 20 (●) 40, (●) 60 e (●) 80 mA cm⁻² (Início: DQO = 420 mg L⁻¹, pH 7,25). Fonte: Autoria própria.....61

Figura 24 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de eletrooxidação; (b) perfil de pH em função de tempo de eletrooxidação. Usando ânodo comercial de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, em diferentes densidades de corrente: (●) 10 (●) 20, (●) e 40 mA cm⁻² (Início: DQO=83,9 mg L⁻¹, e pH 6,85). Fonte: Autoria própria. 62

Figura 25 - Fração relativa das principais espécies cloradas em solução aquosa em função do pH, em 25 ° C. Fonte: Adaptação de Deborde & von Gunten. 2008⁷⁸.64

Figura 26 - Consumo energético (CE) em função do tempo de eletrooxidação; (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo de eletrooxidação. Usando ânodo comercial de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, em diferentes densidades de corrente: (●) 10 (●) 20, (●) e 40 mA cm⁻² (Início: DQO=83,9 mg L⁻¹, e pH 6,85). Fonte: Autoria própria.65

Figura 27 - Amostras coletadas durante a eletrooxidação com DSA® de Nora com 40 mA cm⁻² de 83,9 mg L⁻¹ de DQO de lixiviado simulado. Fonte: Autoria própria....66

Figura 28 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de foto-eletrooxidação; (b) perfil de pH em função de tempo de foto-eletrooxidação. Usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) 20 (●) 40, (●) 60 e (●) 80 $mA\ cm^{-2}$ (Início: DQO=420 $mg\ L^{-1}$, e pH 7,25). Fonte: Autoria própria.....68

Figura 29 - Variação do DQO com a carga aplicada comparando o processo de eletrooxidação (pretos) com o de foto-eletrooxidação (vermelho), referentes aos valores de densidade de corrente 20 (esferas) e 80 (triângulos) $mA\ cm^{-2}$. Fonte: Autoria própria.....68

Figura 30 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo de foto-eletrooxidação; (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo de foto-eletrooxidação. Usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) 20 (●) 40, (●) 60 e (●) 80 $mA\ cm^{-2}$ (Início: DQO 420 $mg\ L^{-1}$, pH 7,25). Fonte: Autoria própria.70

Figura 31 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de foto-eletrooxidação; (b) perfil de pH em função de tempo de foto-eletrooxidação. Usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) somente foto, (●) 10, (●) 20 e (●) 40 $mA\ cm^{-2}$ (Início: DQO=83,9 $mg\ L^{-1}$, e pH 6,85). Fonte: Autoria própria.....72

Figura 32 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo de foto-eletrooxidação; (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo de foto-eletrooxidação. Usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) somente foto, (●) 10, (●) 20 e (●) 40 $mA\ cm^{-2}$ (Início: DQO=83,9 $mg\ L^{-1}$, e pH 6,85). Fonte: Autoria própria.73

Figura 33 - Decaimento da DQO em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 $mA\ cm^{-2}$ (Início: DQO = 420 $mg\ L^{-1}$ e pH 7,25) por 60 minutos seguido de eletrooxidação, usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, com 20 $mA\ cm^{-2}$, (Início: DQO = 335 $mg\ L^{-1}$ e pH 7,8) por 24 horas. Fonte: Autoria própria.....77

Figura 34 - Perfil de pH em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 $mA\ cm^{-2}$ (Início: DQO = 420 $mg\ L^{-1}$ e pH 7,25) por 60 minutos seguido de eletrooxidação, usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, com 20 $mA\ cm^{-2}$, (Início: DQO = 335 $mg\ L^{-1}$ e pH 7,8) por 24 horas. Fonte: Autoria própria.....77

Figura 35 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo e (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 $mA\ cm^{-2}$ (Início: DQO = 420 $mg\ L^{-1}$ e pH 7,25) por 60 minutos seguido de eletrooxidação, usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, com 20 $mA\ cm^{-2}$, (Início: DQO = 335 $mg\ L^{-1}$ e pH 7,8) por 24 horas. Fonte: Autoria própria.79

Figura 36 - Resultados obtidos em 1 hora de eletrocoagulação e depois 24 horas de eletrooxidação: 20 $mA\ cm^{-2}$ de lixiviado de 420 $mg\ L^{-1}$. Fonte: Autoria própria...79

Figura 37 - Decaimento da DQO em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 $mA\ cm^{-2}$ (Início: DQO = 83,9 $mg\ L^{-1}$ e pH 6,85) por 15 minutos seguido de eletrooxidação, usando ânodo

comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, em diferentes densidades de corrente: (●) 10 (●) 20, (●) e 40 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO}=49,7 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH } 7,55$) por 6 horas. Fonte: Autoria própria.81

Figura 38 - Variação de pH em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 83,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH } 6,85$) por 15 minutos seguido de eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, em diferentes densidades de corrente: (●) 10 (●) 20, (●) e 40 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO}=49,7 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH } 7,55$) por 6 horas. Fonte: Autoria própria.81

Figura 39 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo e (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 83,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH } 6,85$) por 15 minutos seguido de eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, em diferentes densidades de corrente: (●) 10 (●) 20, (●) e 40 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO}=49,7 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH } 7,55$) por 6 horas. Fonte: Autoria própria.83

Figura 40 - Decaimento da DQO em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 83,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH } 6,85$) por 15 minutos seguido de foto-eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) somente foto, (●) 10, (●) 20 e (●) 40 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO}=49,7 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH } 7,55$) por 6 horas. Fonte: Autoria própria.85

Figura 41 - Variação de pH em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 83,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH } 6,85$) por 15 minutos seguido de foto-eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) somente foto, (●) 10, (●) 20 e (●) 40 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO}=49,7 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH } 7,55$) por 6 horas. Fonte: Autoria própria.85

Figura 42 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo e (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 83,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH } 6,85$) por 15 minutos seguido de foto-eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) somente foto, (●) 10, (●) 20 e (●) 40 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO}=49,7 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH } 7,55$) por 6 horas. Fonte: Autoria própria.88

Figura 43 - Tempo e consumo energético (CE) necessário para atingir $\text{DQO} = 49,7 \text{ mg L}^{-1}$ por diferentes processos aplicados: eletrooxidação (EO) em 20 e 40 mA cm^{-2} , foto-assistido- eletrooxidação (FEO) em 20 e 40 mA cm^{-2} e eletrocoagulação em 20 mA cm^{-2} . Fonte: Autoria própria.89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos lixiviados dos aterros sanitários de acordo a sua idade. Fonte: Tan et al. 2022 ^{29,30}	23
Tabela 2 - Diferentes concentrações de diferentes lixiviados de aterros	24
Tabela 3 - Composição química do lixiviado simulado 420 mg L ⁻¹ de DQO baseado no trabalho de K. Kaur ³⁵	39
Tabela 4 - Eficiência da densidade de corrente em 60 min de eletrocoagulação do lixiviado simulado com DQO inicial de 83,9 mg L ⁻¹ , e pH 6,85, onde RDQO: Remoção de DQO	51
Tabela 5 - Eficiência de corrente aplicada para 180 min de eletrocoagulação com 20 mA cm ⁻² para 420 mg L ⁻¹ de DQO de lixiviado simulado	54
Tabela 6 - Análise do lixiviado simulado usando eletrocoagulação com DQO inicial de 83,9 mg L ⁻¹ e com DQO inicial de 420 mg L ⁻¹	56
Tabela 7 - Eficiência de corrente aplicada para 8 horas de eletrooxidação de 420 mg L ⁻¹ de DQO de lixiviado simulado	59
Tabela 8 - Eficiência de corrente aplicada para 6 horas de eletrooxidação de 83,9 mg L ⁻¹ de DQO de lixiviado simulado	64
Tabela 9 - Eficiência de corrente aplicada para ensaios de 8 horas de foto-eletrooxidação de 420 mg L ⁻¹ de lixiviado simulado	70
Tabela 10 - Eficiência de corrente aplicada para 6 horas de foto-eletrooxidação de 83,9 mg L ⁻¹ de lixiviado simulado	74
Tabela 11 - Eficiência de corrente aplicada para 6 horas de eletrooxidação de 49,7 mg L ⁻¹ de DQO de lixiviado simulado.	82
Tabela 12 - Eficiência de corrente aplicada para 6 horas de foto-eletrooxidação de 49,7 mg L ⁻¹ de DQO de lixiviado simulado	87
Tabela 13 - Resumo dos resultados ótimos obtidos nos diferentes processos	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BDD	<i>Boron-Doped Diamond</i> (Diamante dopado com Boro)
C.E	Consumo energético
C.E.E	Consumo de energia específico
COT	Carbono orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DSA [®] De Nora	<i>Dimensionally Stable Anode</i> (ânodo dimensionalmente estável)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E°	Potencial padrão de redução
E.C.A	Eficiência de corrente aplicada
EC	Eletrocoagulação
EO	Eletrooxidação
FEO	Foto -eletrooxidação
j	Densidade de corrente
MOM	Mistura de óxidos metálicos
POA	Processos Avançados Oxidativos
PEOA	Processos Eletroquímicos Avançados Oxidativos
RDQO	Remoção de Demanda Química de Oxigênio
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
UV-C	Ultravioleta-faixa UV-C (100-280nm)

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	13
CAPÍTULO 1 -INTRODUÇÃO.....	16
1.1. LIXÕES E ATERROS CONTROLADOS.....	17
1.2. ATERROS SANITÁRIOS.....	19
1.3. CONTAMINANTES PROVINDOS DE LIXÕES E ATERROS SANITÁRIOS .	22
1.4. TRATAMENTO DE EFLUENTES DE ATERROS SANITÁRIOS	25
1.5. PROCESSOS DE ELETROCOAGULAÇÃO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES COMPLEXOS.....	27
1.6. ELETROOXIDAÇÃO DE EFLUENTES DE ATERROS SANITÁRIOS	29
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....	33
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. ELETRODOS E CÉLULAS ELETROQUÍMICAS.....	36
3.2. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	38
3.3. CONFIGURAÇÕES EXPERIMENTAIS.....	38
3.3.1. SISTEMA DE TRATAMENTO POR ELETROCOAGULAÇÃO COM ÂNODOS DE ALUMÍNIO	38
3.3.2. SISTEMA DE TRATAMENTO POR ELETROOXIDAÇÃO COM ÂNODOS DE $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$	40
3.3.3. SISTEMA DE TRATAMENTO COMBINANDO ELETROCOAGULAÇÃO/ELETROOXIDAÇÃO	42
3.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	43
3.4.1. MEDIDAS DE pH.....	43
3.4.2. QUANTIFICAÇÃO DA DQO.....	43
3.5. PARÂMETROS DE ANÁLISE DE DADOS.....	44
3.5.1. ANÁLISES DA REMOÇÃO DA DQO.....	44
3.5.2. ANÁLISES DA EFICIÊNCIA DA CORRENTE NA DEGRADAÇÃO	44
3.5.3. ANÁLISES DO CONSUMO ENERGÉTICO NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO	44

3.6. METODOLGIA DE ANÁLISES E MONITORAMENTO.....	45
Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1. DEGRADAÇÃO DE LIXIVIADO SIMULADO POR ELETROCOAGULAÇÃO	47
CONCLUSÕES PARCIAIS.....	56
4.2. DEGRADAÇÃO DE LIXIVIADO SIMULADO POR ELETROOXIDAÇÃO	58
CONCLUSÕES PARCIAIS.....	66
4.3. DEGRADAÇÃO DE LIXIVIADO SIMULADO POR FOTO- ELETROOXIDAÇÃO	67
CONCLUSÕES PARCIAIS.....	74
4.4. DEGRADAÇÃO DE LIXIVIADO SIMULADO POR SISTEMA SEQUENCIAL DE ELETROCOAGULAÇÃO / ELETROOXIDAÇÃO, E ELETROCOAGULAÇÃO / FOTO-ELETROOXIDAÇÃO	76
<i>4.4.1. ELETROCOAGULAÇÃO E ELETROOXIDAÇÃO.....</i>	<i>76</i>
<i>4.4.2. ELETROCOAGULAÇÃO E FOTO-ELETROOXIDAÇÃO.....</i>	<i>84</i>
CONCLUSÕES PARCIAIS.....	89
Capítulo 5 – CONCLUSÃO.....	90
BIBLIOGRAFIA.....	95

CAPÍTULO 1 -INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos países que mais gera resíduos no mundo. Conforme com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) do ministério de Meio Ambiente do Governo Federal do Brasil, as classes de resíduos são classificados como: 1) domiciliares, 2) limpeza urbana (generalizados por resíduos sólidos urbanos), 3) estabelecimentos comerciais e prestadores de serviços, 4) serviços públicos de saneamento, 5) industriais, 6) serviços de saúde, 7) construção civil, 8) agrossilvopastoris, 9) serviços de transportes, 10) de mineração^{1,2}.

Em se tratando dos resíduos sólidos urbanos (RSU), no Brasil durante o ano de 2022, foram gerados cerca de 81,8 milhões de toneladas (224 mil toneladas diárias)³. Assim é de grande preocupação a contaminação gerada pelo descarte inadequado desses resíduos em lixões, aterros controlados e aterros sanitários. Usualmente no Brasil, cada cidade tem a sua coleta de RSU, e esses resíduos coletados são levados para destinação final. A destinação final ocorre de três formas: O aterro comum ou lixão (disposição do resíduo no solo sem cobertura), o aterro controlado (disposição do resíduo no solo e no final do expediente é feito o aterramento desses resíduos e não existe contenção do lixiviado) e o aterro sanitário (obra de engenharia com drenos para captação do lixiviado e contenção em tanques)⁴. A decomposição dos resíduos dentro dos aterros juntamente com a chuva gera o lixiviado. Esses lixiviados, possuem composição complexa por conter contaminantes orgânicos, inorgânicos e microbianos de difícil degradação⁴.

Neste contexto, no Brasil e muitos outros países, o RSU é um problema político, social, educacional e também alcança a comunidade científica. Assim, tem-se necessidade de desenvolvimento de processos eficazes para a descontaminação de matrizes aquáticas com esses poluentes de elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO)⁵. Desta forma, neste trabalho foi utilizado o método de oxidação eletroquímica para descontaminação destes efluentes, que se tornou uma alternativa viável para o tratamento deste tipo de poluente.

1.1. LIXÕES E ATERROS CONTROLADOS

No Brasil ainda existem cerca de 3 mil lixões, dado de julho de 2023³. Mesmo após a implementação da política nacional de resíduos sólidos implementada em 2010, que previa que todos os lixões fossem extintos até 2014, os resíduos sólidos urbanos continuaram a serem descartados nesses espaços sem controle, chamados

lixões⁴. Os aterros controlados e os lixões não possuem prevenção nenhuma a impactos ambientais, nos lixões os resíduos são despejados de forma desordenada, causando diversos problemas sociais e ambientais, como a proliferação de ratos e outras pragas capazes de carregar consigo doenças, e também a lixiviação dos RSU gerando os lixiviados, contaminando matrizes aquáticas, além disto os lixões também podem agravar as enchentes, uma vez que os resíduos ficam a céu aberto podendo ser arrastados pela chuva^{2,4}.

Em 2020 com a aprovação do marco do saneamento ganhou-se um novo prazo para fim dos lixões, esse prazo final passou a ser 2024, que está longe de ser cumprido. O marco do saneamento criou um cronograma para o fim dos lixões, sendo que as capitais teriam que resolver os problemas sanitários até 2021, já as cidades com mais de 100 mil habitantes deveriam resolver esse problema até 2022, as cidades com a população entre 50 e 100 mil habitantes teriam até 2023, e as demais cidades até 2024^{3,4}. Ressalta-se o ocorrido no dia 26 de julho desse ano, onde um lixão em Teresópolis incendiou, na região serrana do Rio de Janeiro, e a cidade ficou encoberta por fumaça, e depois desse ocorrido averiguou-se que o lixiviado produzido desse lixão estava escorrendo para um rio que fica na região⁶.

Da mesma forma que este exemplo acima citado, em lixões no país todo, os RSU lixiviados, tornando-se rejeitos líquidos de lixões e aterros controlados é um problema afetando as matrizes aquáticas, e contaminando a água de consumo humano. O aterro controlado é um intermediário entre o lixão e o aterro sanitário. No aterro controlado há uma melhoria em relação aos lixões, pois os resíduos sólidos urbanos não ficam mais a céu aberto, neste tipo de aterro o RSU é recoberto por cascalhos, mas ainda se tem a contaminação do solo, ar, e de matrizes aquáticas com o lixiviado e gases formados da decomposição^{7,8}.

Uma das formas de contaminação de matrizes aquáticas é o lixiviado. Esse lixiviado tem uma alta carga de matéria orgânica, possui uma composição química complexa e tóxica. Sendo que qualquer escape para o meio ambiente provoca uma contaminação^{9,10}. Na **Figura 1** é possível observar um exemplo de contaminação de lençol freático pelo lixiviado, provindo de um aterro. Com a disposição desordenada dos RSU, o lixiviado se forma, e se acumula na superfície do lixão ou aterro controlado percolando para o lençol freático. Esse mesmo lixiviado também em contato com a água da chuva atinge o lençol freático e contamina corpos aquáticos¹¹.



Figura 1 - Contaminação de lençol freático em aterros¹¹.

Uma vez que esse efluente contaminado, provindo do RSU, possui uma carga muito grande de matéria orgânica (dentre 0,42-7,40 g L⁻¹ de Demanda Química de Oxigênio). Uma das formas de descarte adequado do RSU são os aterros sanitários⁵.

1.2. ATERROS SANITÁRIOS

Com o crescimento anual dos setores industriais, comerciais e o enorme consumo de produtos como consequência do alto padrão de vida, levam à geração de uma crescente quantidade de resíduos sólidos nos últimos anos^{12,13}. Algumas formas de gerenciamento de resíduos comumente adotadas são: reciclagem, aterro sanitário, compostagem e incineração¹⁴. Os aterros sanitários são métodos mais adequados de disposição organizada desses resíduos, uma vez no aterro os subprodutos do RSU como lixiviado e gases tóxicos são retidos e não entram em contato com a natureza⁸.

Os aterros sanitários, são uma obra de engenharia, que é projetada para reduzir os danos que o RSU causa à natureza^{15,16}. Como é mostrada na **Figura 2**, a base do aterro é recoberta com uma camada de plástico impermeável, que evita que o lixiviado infiltre no solo e chegue aos lençóis freáticos¹⁷.

Além disto, o aterro deve conter um sistema de captação do lixiviado e também uma estação de tratamento^{4,14,18-20}.

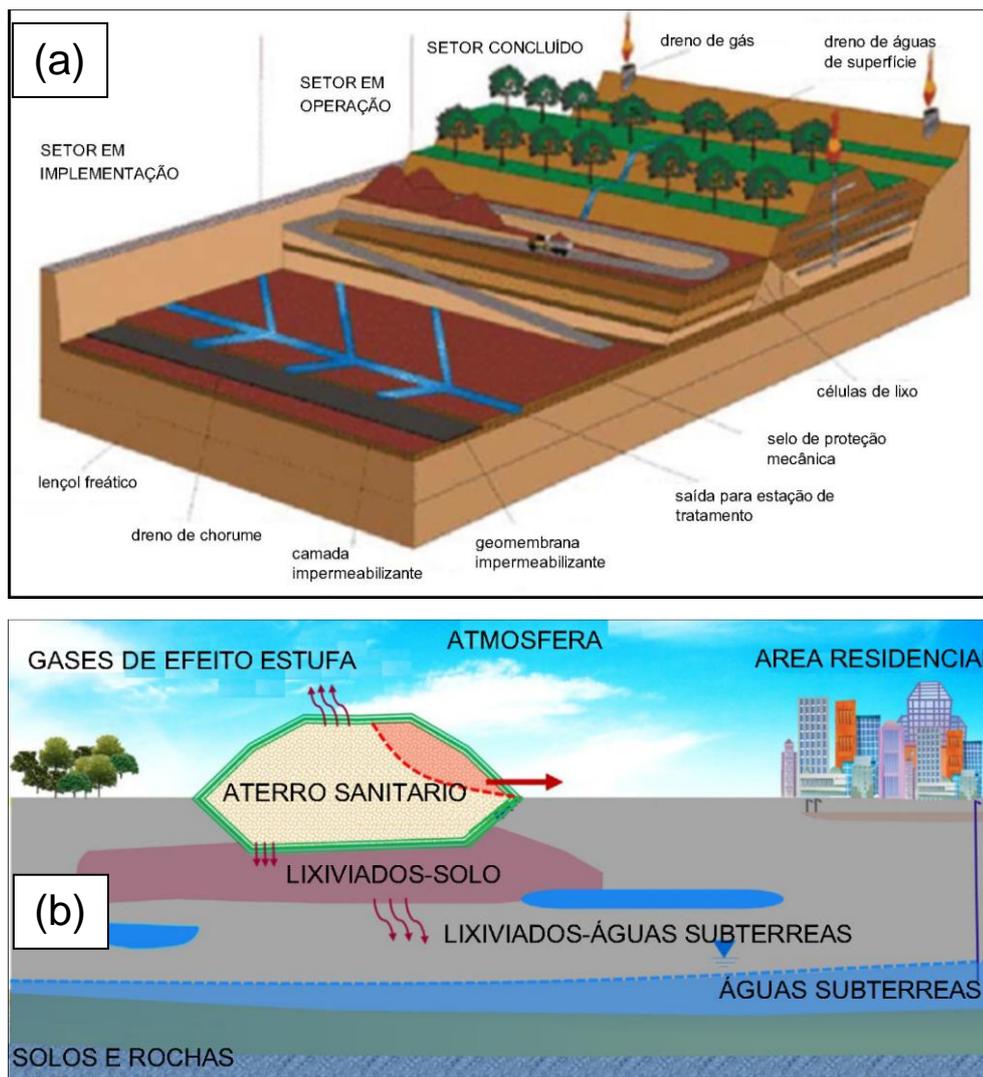


Figura 2 - (a) Aterro Sanitário de RSU ideal. Fonte: Adaptação do Berticelli et al. 2016¹⁷.
 (b) Problemas em aterro sanitário: emissão de gases de efeito estufa, vazamento de lixiviado e rompimento do declive. Fonte: Adaptação de Feng 2020²¹.

A relação custo-benefício em se construir e manter um aterro sanitário são benéficas a população e a administração pública²².

Apesar de ser um espaço projetado e controlado para armazenamento do RSU os aterros também são passíveis de contaminação ambiental, quando não são administrados adequadamente. Uma vez que com o armazenamento do RSU temos ao longo do tempo a geração de lixiviado, e formação de gás. O gás quando não é recolhido adequadamente se dissipa no ar causando danos ambientais em áreas circundantes ao aterro. Da mesma forma o lixiviado quando não é tratado de forma correta em sistemas abertos conhecidos como reservatórios, podem chegar ao meio

ambiente em contato com a água de rios, lagos e aquíferos próximos a área do aterro sanitário^{23,24}.

Como exemplo a **Figura 3** mostra o aterro sanitário na cidade de Mhandewadi, Bangalore na Índia que é possível observar que o aterro em questão foi construído no meio da cidade, um local não adequado, pois no caso de vazamento de gás ou de lixiviado, poderá ter contaminação na rede de abastecimento de água da cidade²⁵. Deste modo, os resíduos gerados em aterros sanitários e/ou lixões podem causar sérios danos ao meio ambiente por meio da emissão de poluentes para o ar, e pela migração para mananciais superficiais e subterrâneos.

Na China por exemplo havia 654 aterros sanitários de RSU no final de 2017, a quantidade de resíduos sólidos urbanos atingiu 225,65 milhões de toneladas em 2018, dos quais 52 % dos quais foram destinados a aterros²⁶. Já no Brasil, de acordo com um levantamento de resíduos sólidos no país, em 2022 foram descartados 81,8 milhões de toneladas de RSU nas áreas urbanas; cada pessoa gerou o equivalente a 381 kg de RSU por ano, ou seja, mais de 1 kg de RSU por dia. Porém desse montante de RSU produzido apenas 76,1 milhões de toneladas foi recolhido pela coleta de RSU urbana dos municípios. Do RSU recolhido 61% foi destinado de forma adequada em aterros, já 39% teve outras destinações irregulares como em lixões^{3,27}.

Devido aos complexos e misturados contaminantes dos RSU, se os contaminantes atingem o meio ambiente provocam muita poluição no ar e no solo e corpos aquáticos, seja que esses contaminantes provenham, dos lixões, aterros controlados ou mesmo dos aterros sanitários²⁸.

Para o atual 2023 no Brasil ainda existem aproximadamente 3 mil lixões³. Sendo um desafio de criar novos aterros para o controle dos RSU e seus produtos depois da decomposição deles.



Figura 3 - Aterro sanitário de Bhandewadi, Bangalore, Índia. 1.200 tons de resíduos por dia. Fonte: Adaptado de Manjunatha et al.²⁵.

1.3. CONTAMINANTES PROVINDOS DE LIXÕES E ATERROS SANITÁRIOS

Um dos principais contaminantes dos lixões, aterros controlados ou aterros sanitários é o lixiviado²⁹. O lixiviado é um líquido provindo da putrefação de resíduos sólidos, sua composição é complexa, e pelo fato dele percolar pelo RSU ele carrega consigo diferentes contaminantes que estão presentes no aterro, as características se apresentam na **Tabela 1**. No lixiviado encontramos uma alta carga de matéria orgânica de aproximadamente 10000 mg L⁻¹ de DQO em uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, ácidos húmicos, fúlvicos, xenobióticos, pesticidas, compostos fenólicos, produtos farmacêuticos, produtos cosméticos, parabenos, contaminantes recalcitrantes, amônia, sulfatos, fosfatos, cloretos, diferentes cátions metálicos Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, sólidos suspensos e compostos aromáticos^{16,30-33}.

O artigo do Panizza et al. 2013³⁴, descreve a composição do lixiviado de aterros sanitários. Apresenta que esta composição pode variar de acordo com alguns parâmetros como: idade do lixiviado, as condições climáticas as quais ele foi submetido, tipo de resíduo, modo de operação do aterro.

Tabela 1 - Composição dos lixiviados dos aterros sanitários de acordo a sua idade. Fonte: Tan et al. 2022^{29,30}

	jovem	intermédio	estabilizado
Idade (anos)	<5	5-10	>10
DQO (mg L ⁻¹)	>10000	4000-10000	<4000
pH	<6,5	6,5-7,5	>7,5
NH ₃ -N	<400	N.A	>400
DBO/DQO	>0,3	0,1-0,3	<0,1
Compostos orgânicos	80%	30%	Ácido Húmico
Biodegradabilidade	alta	Médio	baixa
Metais pesados	Baixo-médio	baixo	baixo

Quando o lixiviado é jovem (menos de 5 anos) ele possui uma alta carga de matéria orgânica de baixo peso molecular (<500 Da), ou seja, é um efluente de baixa e média DQO, com uma razão entre a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO) maior do que 0,3. Já quando o lixiviado é mais maduro (com mais de 10 anos) a sua composição muda, ele passa a ter um outro teor orgânico com alto peso molecular (>10 kDa), ou seja, alta DQO, com DBQO/DQO < 0,1, e também passa a ter uma alta carga de amônio. Devido a esta variação na composição é muito difícil desenvolver um único método de tratamento para este tipo de resíduo dentro de um aterro. Na **Tabela 2** se apresentam diferentes concentrações e características de diferentes lixiviados estudados por diferentes autores. Desta forma os aterros passam a armazenar esse lixiviado em diferentes piscinas, classificadas de acordo com a idade e maturação deste resíduo³⁴.

Neste contexto, Kaur et al. 2006³⁵ realizaram o tratamento do lixiviado de aterro sanitário pelo processo de eletrooxidação. Para isto eles fizeram um efluente sintético, com uma composição química baseada no lixiviado de aterro sanitário real. Este efluente era composto de uma parte orgânica: fenol (105,05 mg L⁻¹), 2 clorofenol (25 mg L⁻¹), tolueno (25 mg L⁻¹), ácido acético (37,5 mg L⁻¹), ácido poliacrílico (26,3 mg L⁻¹), ácido húmico (270 mg L⁻¹), glucose (277,7 mg L⁻¹), e outra parte inorgânica: Na⁺ (504,9 mg L⁻¹), Mg²⁺ (60,7 mg L⁻¹), Ca²⁺ (178,8 mg L⁻¹), K⁺ (100 mg L⁻¹), Fe²⁺ (30 mg L⁻¹), SO₄²⁻ (718,7 mg L⁻¹), Cl⁻ (1081,9 mg L⁻¹), PO₄³⁻ (243 mg L⁻¹), NH₄⁺ (250 mg L⁻¹), CO₃²⁻ (208,2 mg L⁻¹) essa composição no final do preparo consistiu em um efluente com 1000 mg L⁻¹ de DQO com pH 7,67.

Tabela 2 - Diferentes concentrações de diferentes lixiviados de aterros

Autores	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	pH	NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)
Bouhezila et al. 2011³⁶	28200	-	7,6	1599	-
Ilhan et al. 2008³⁷	12860	-	8,2	2240	3100
Fernandes et al. 2019⁷	11000	4900	8,4	3900	7200
Baiju et al. 2018³⁸	7184	-	8,2	-	6000
Le et al. 2021³⁹	6325	-	8,0	1256	-
Dan e Luu 2021⁴⁰	5119	1594	7,0	1410	-
Tejera et al. 2021⁴¹	4897	1802	8,3	1500	-
Galvão et al. 2020⁴²	4212	-	7,9	1648	1862
Sun et al. 2022⁴³	3200	1200	7,6	55	1890
Turro et al. 2011⁴⁴	2960	1150	8,0	14	6150
Costa et al. 2023⁴⁵	2122	743	8,0	1376	2036
Moraes. 2005⁴⁶	1645	1730	-	1340	2240
Niza et al. 2020⁴⁷	1363	-	8,1	145	-
Silveira et al. 2015⁴⁸	1350	251	7,1	1100	-
Moreira et al. 2016⁴⁹	1030	337	2,2	0,04	3046
Peng et al. 2018⁵⁰	1014	264	8,9	1703	-
Costa et al. 2019⁵¹	1000	-	7,5	30	100
Kaur et al. 2006³⁵	952	330	7,5	232	1075
Anglada et al. 2010⁵²	920	-	8,1	896	1615
Dia et al. 2017⁵³	596	-	8,7	13,1	-
Ricordel. 2014⁵⁴	260	-	8,0	187	293
Ding et al. 2018⁵⁵	130	-	7,4	49	1826

Para o tratamento foi realizada a eletrooxidação utilizando ânodos de dióxido de rutênio e irídio, e os resultados obtidos foram acompanhados por CG-MS. Foi verificado que na presença de íons cloreto a remoção de DQO é em torno de 58 %, já sem os íons cloreto essa porcentagem caiu para 27 % em 6h de eletrooxidação, ou seja, em torno de 95 % da remoção de DQO é atribuída a presença dos íons cloreto. Com a irradiação de luz UV foi observado um aumento de apenas 8 % na remoção da DQO.

Assim, neste trabalho foi estudado a degradação de um efluente simulado em laboratório de média e baixa DQO (420 mg L⁻¹ e 84 mg L⁻¹ respectivamente) com base na composição química do lixiviado de aterro sanitário, e este efluente foi tratado com processos combinados para estudar a viabilidade desta metodologia de tratamento.

1.4. TRATAMENTO DE EFLUENTES DE ATERROS SANITÁRIOS

Várias alternativas têm sido consideradas para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, dentre as quais se destacam^{5,29,30,56}:

- *Biológicas*:, tanto para a decomposição quanto para a bio-desnitrificação de amônia e nitratos nos lixiviados, poderiam ser realizados com processos aeróbios e anaeróbios realizados por microrganismos⁵.
- *Físicos*, para separação de componentes contaminantes do lixiviado, decapagem de ar (*air stripping*), intercambio de íons, microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa^{5,30,56}.
- *-Químicos*, que podem ser divididos em: separação, processos de oxidação avançados, processos eletroquímicos, processos eletroquímicos, e processos eletroquímicos de oxidação avançados.
 - Nos processos de separação tem-se: coagulação/floculação, precipitação química, adsorção química, e oxidação^{5,30,56}.
 - Processo de oxidação avançados (POA): O Fenton, a foto-catalise, a oxidação sono-química, e a oxidação fotoquímica^{5,30,56}.
 - Processos eletroquímicos, eletrocoagulação, eletrooxidação e os derivados⁵⁷⁻⁵⁹.
 - Processo de oxidação avançado eletroquímicos (POAE): a foto-eleto-Fenton⁵⁷⁻⁵⁹.

Como exemplo de degradação biológica, Lee *et al.* 2008⁶⁰ utilizaram *Pseudomonas halodenitrificans* para promover a remoção de nitrato de amônia em um processo contínuo, com condições ótimas de pH 3,1 e 7,5, com controle de CO₂, a 30 °C. Neste estudo, os pesquisadores concluíram que a bio-denitrificação pode ser aplicada para tratamento de resíduos em larga escala, como os reservatórios de lixiviado.

Em outro estudo, Peng *et al.* 2018⁵⁰ estudaram a digestão anaeróbica de compostos orgânicos provindos de lixiviado utilizando um biorreator, para isto eles utilizaram um sistema em fluxo que compreendia um reservatório em duas colunas, o lixiviado dos reservatórios era trocado a cada dois dias de biodigestão, o experimento foi repetido ao longo de 132 dias. A eficiência na remoção de NO_3^- foi de 94,7 % com uma capacidade de remoção de 19,2 mg, nestes estudos foi possível concluir que 85,4 % da remoção de nitrato foi atribuída a desnitrificação, enquanto 14,6% corresponde a contribuição da adsorção, e o processo pode ser utilizado para desnitrificação de resíduos de aterros antigos.

No tratamento de efluentes pelo método físico-químicos os mais utilizados são a coagulação, floculação, precipitação química, e a filtração. Neste sentido, *Kurniawan et al.* 2006⁶¹ comparou os diferentes métodos sozinhos e combinados. Neste estudo chegaram à conclusão que para a remoção completa de um lixiviado é necessário a combinação de métodos.

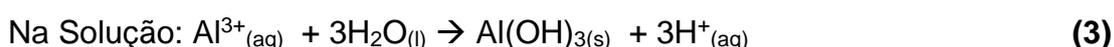
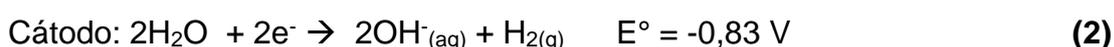
Nos tratamentos químicos destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), que compreendem um conjunto de técnicas capazes de remover a grande parte dos poluentes orgânicos transformando-os em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos⁵⁷. Os POAs são definidos pela geração direta ou indireta de radicais livres, um deles é o radical hidroxila $\bullet\text{OH}$ com alto poder oxidante capaz de degradar de compostos orgânicos e levá-los a combustão completa⁵⁸. Dentre os POAs anteriormente citados a degradação eletroquímica e os métodos eletroquímicos recebem o nome especial de Processos de Oxidação Avançada Eletroquímicos (POAE). Os processos de degradação eletroquímica compreendem: oxidação anódica, redução catódica, eletrocoagulação, eletro Fenton, foto-eletro-Fenton, solar Foto-eletro-Fenton e eletrodiálise. Esses métodos podem ser aplicados independentemente ou de forma combinada. A grande vantagem é que são ambientalmente amigáveis, porque usam reagentes os radicais formados no processo eletroquímico^{58,59}.

Neste trabalho para o tratamento de solução simulado de lixiviado utilizado-se a eletrooxidação (EO) com ânodos de mistura de óxidos metálicos (MOM) comercial, combinada com a eletrocoagulação usando eletrodos de alumínio.

1.5. PROCESSOS DE ELETROCOAGULACAO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES COMPLEXOS

Dentre as formas de tratamento anteriormente citados a eletrocoagulação é uma opção viável para o tratamento de efluentes de baixa e média DQO. A viabilidade está no fato da eletrocoagulação ser um processo no qual se tem a formação de coagulantes *in situ* pela dissolução de íons em um ânodo de sacrifício em uma célula eletroquímica⁶². Neste processo os metais são liberados em forma de cátions e convertidos em hidróxidos formando floculantes com grande área superficial, e também podem ser formados precipitados provindos dos contaminantes orgânicos^{39,42,62,63}.

No caso do processo de eletrocoagulação utilizando um ânodo de alumínio, temos as reações presentes na **Equação 1** para a produção do Al^{3+} , e as reações presentes na **Equação 2** para a formação de hidroxila, e na **Equação 3** se tem a reação global do processo, com a formação do hidróxido de alumínio^{39,42,47,63}. Entretanto, pela presença da hidroxila formada é possível que ocorra a formação de outros hidróxidos com diversos contaminantes presentes no meio, e esses hidróxidos formados são coagulados e precipitados no processo^{47,53,54}.



Atualmente, o método com ânodos de sacrifício é amplamente utilizado, usualmente os materiais utilizados com metais de sacrifício são alumínio, e o ferro, que são passíveis de gerar hidróxidos com alta capacidade de adsorção. O processo de eletrocoagulação para descontaminação de efluentes depende da condutividade, pH, tamanho de partícula, tipo de eletrodo, tempo de reação e área ativa de superfície eletródica, esses fatores são essenciais para garantir uma boa eficiência na remoção de DQO no efluente^{40,41}. Os Ânodos mais frequentemente usados na eletrocoagulação são de Al, Fe, Ca, Cd, Cr, Cs, Ag, Mg, Si e Zn^{42,63,64}.

Neste sentido, Dura *et al.* 2019⁶⁴ realizaram o estudo da eletrocoagulação simultânea de um efluente sintético contendo fosfatos, Zn^{2+} e *Orange II*, e utilizaram duas ligas; uma de Al-Mg e outra de Al-Zn-In como ânodos, com uma densidade de

corrente de 11,7 mA cm⁻², as maiores eficiências de remoção foram obtidas com o ânodo de Al-Zn-In, atingindo valores de 95% para fosfato, 99% para o Zn²⁺, e 88-96% para o Orange II, enquanto que para os ânodos de Al-Mg foram obtidos valores um pouco mais baixos, 89% para o fosfato, 96 % para o Zn²⁺, 50 % para o Orange II. A maior eficiência com o ânodo de Al-Zn-In foi atribuída ao seu comportamento menos passivo. Notou-se ainda uma maior formação de poços nos eletrodos Al-Zn-In do que nos eletrodos de Al-Mg. O gasto energético com o ânodo de Al-Zn-In foi de 1,30 kWh m⁻³ e com o ânodo de Al-Mg foi de 2,55 kWh m⁻³. A maior remoção de Zn²⁺ foi atribuída a formação de Zn(OH)₂ insolúvel.

Em outro estudo, Grecco *et al.* 2022⁶⁵ apresentaram os eletrodos convencionais e não convencionais aplicados ao tratamento de águas residuárias por métodos acoplados, eletrocoagulação/eletrofloculação, descrevem as vantagens e desvantagens em cada tipo de eletrodo. Neste trabalho eles ressaltam que os eletrodos de ferro e alumínio são os convencionais. Desta forma eletrodos de ligas metálicas e até mesmo de aço, os chamados não convencionais podem contornar estes problemas. Outro ponto importante é o destaque aos métodos de tratamento de água combinados, os autores discutem que o método de eletrofloculação já vem sendo acoplado a outros métodos eletroquímicos, na etapa anterior ou posterior ao tratamento, e em ambos os casos há uma grande contribuição aumentando significativamente a remoção de poluentes, eles destacam um exemplo de remoção de resíduos da indústria têxtil, onde a oxidação eletroquímica seguida da eletrocoagulação proporcionou uma remoção de 93 % deste poluente.

Na **Figura 4** está apresentado um esquema do processo de eletrocoagulação, onde se pode observar que o ânodo metálico (sacrifício) forma um hidróxido metálico, e no cátodo, também metálico, tem-se a formação do H_{2(g)} que pelo despreendimento de bolhas provoca a coagulação dos poluentes, seguindo o mecanismo apresentado nas **Equações 1,2 e 3**⁶⁶.

Apesar dos processos de eletrocoagulação, remover uma boa parte de contaminantes eles não conseguem eliminar uma carga muito alta da matéria orgânica, assim é necessário a combinação desses processos com outras técnicas para o tratamento de efluentes.

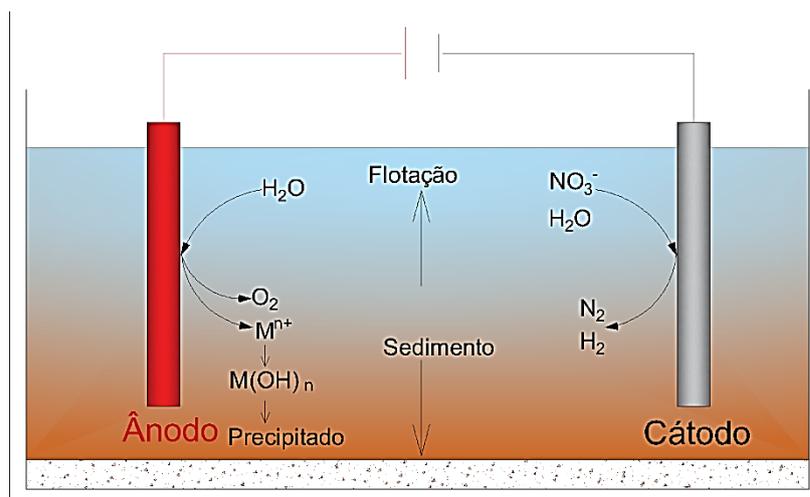


Figura 4 - Esquema de eletrocoagulação. Fonte: Adaptado de Xu et al. 2018⁶⁶.

1.6. ELETROOXIDAÇÃO DE EFLUENTES DE ATERROS SANITÁRIOS

Neste sentido, os processos eletrooxidativos podem ser combinados com a eletrocoagulação. Estes processos têm sido amplamente estudados para o tratamento de efluentes com contaminantes recalcitrantes e íons inorgânicos. Nos processos eletrooxidativos há a facilidade de automação, além de muitas vezes, dependendo do contaminante em estudo, dispensarem a adição de qualquer oxidante à solução a ser tratada. Uma outra vantagem nesse método é a possibilidade dos oxidantes serem produzidos *in situ*, com a geração de espécies altamente oxidantes, dependendo da superfície eletródica e do eletrólito utilizado^{44,46,48,59,67}.

Nos processos de eletrooxidação, podem acontecer da forma direta ou indireta. Quando o processo ocorre por troca de elétrons entre a superfície anódica e a substância orgânica é chamado de oxidação direta, como mostrado na **Figura 5**^{52,59,67,68}.

Já a eletrooxidação indireta, **Figura 6**, é quando a oxidação ocorre pela presença de oxidantes fortes na solução, assim como também de espécies radicais. Um exemplo de eletrooxidação indireta é usando o eletrodo de BDD, onde os radicais $\bullet\text{OH}$ estão fracamente adsorvidos na superfície eletródica, e podem se desprender facilmente e dessa forma, a oxidação das espécies orgânicas ocorre preferencialmente via espécies $\bullet\text{OH}$ ^{59,67,69}.

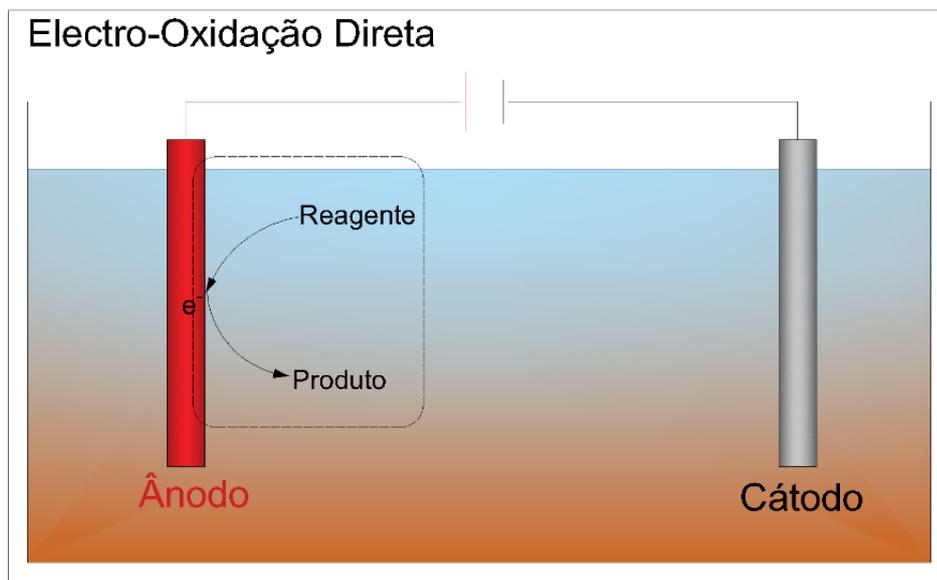


Figura 5 - Esquema de eletrooxidação direta. Fonte: Adaptado de Chiang et al. 1995⁶⁷.

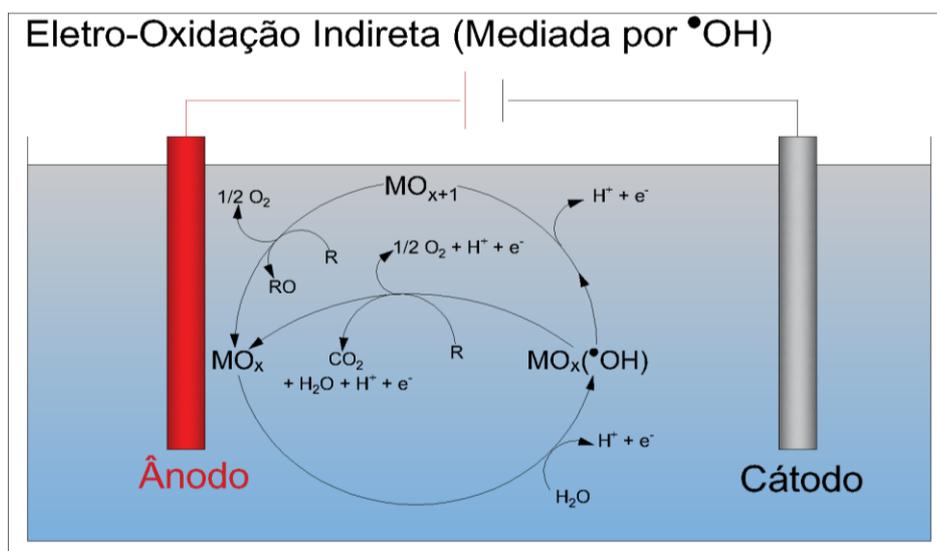


Figura 6 - Esquema de eletrooxidação indireta mediada por radicais hidroxila. Fonte: Adaptado de Mandal et al. 2017⁷⁰.

Com já mencionado na oxidação indireta ocorre quando há a formação de espécies eletroativas capazes de oxidar o substrato, este tipo de oxidação ocorre com diferentes materiais anódicos como: BDD, platina, PbO₂ e SnO₂^{34,43,52,55,71}, ânodos de mistura de óxidos metálicos (MOM) comerciais^{34,43,44,46,48,72}. Esses ânodos são bons materiais para a reação de desprendimento de cloro quando em meio de íons cloreto, e desta forma podem ser aplicados para oxidação indireta de contaminantes orgânicos

através da geração de espécies oxidativas de cloro (Cl_2 , HClO , ClO^-) em meio aquoso. O esquema é apresentado na **Figura 7**.

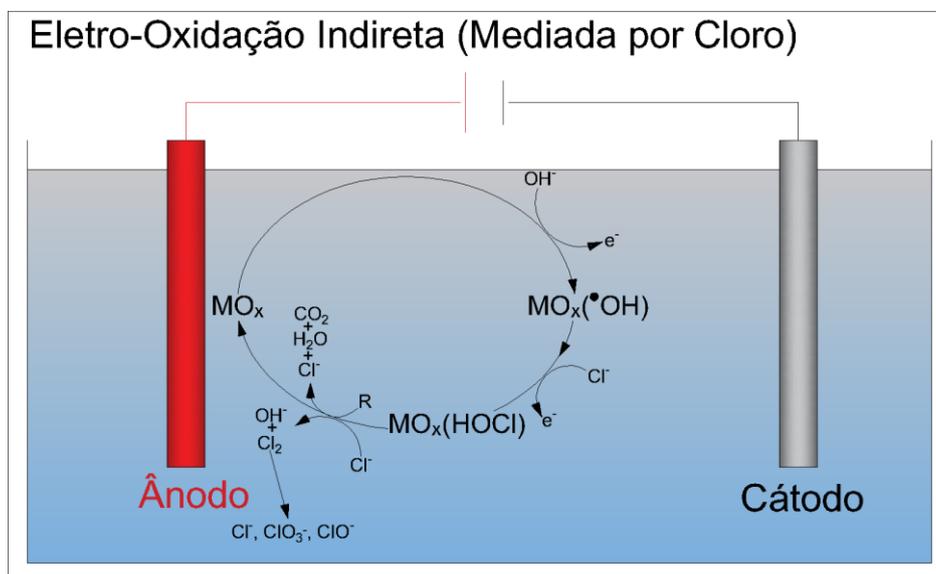


Figura 7 - Esquema de eletrooxidação indireta, mediada por cloro. Fonte: Adaptado de Mandal et al. 2017⁷⁰.

As reações formadas pelos eletrodos de DSA[®] em meio de íons cloreto estão apresentadas nas **Equações 4, 5, e 6**^{44,46,48,67,70,72,73}:



Neste sentido, Panizza e Martinez-Huitle. 2013³⁴ estudaram a oxidação anódica do lixiviado (DQO 780 mg L⁻¹), usando ânodos de Ti-Ru-Sn, comparados ânodos de PbO₂ e DDB. Com ânodos de Ti-Ru-Sn após 8h de experimentos houve a remoção de 35% de DQO, a remoção da cor foi de 52%, e a remoção de amônia 65%. Já com os eletrodos de PbO₂ e BDD a remoção em 8h foi total tanto para DQO, quanto para cor e amônia³⁴.

Também, Turro et al. 2011⁴⁴ trataram com eletrooxidação um lixiviado utilizando um ânodo comercial de Ti/IrO₂-RuO₂ e HClO₄ como eletrólito suporte. Os autores analisaram diferentes parâmetros, em um tratamento de 240 minutos com densidade de corrente de 32 mA cm⁻², 80 °C e pH 3, obtendo 90 % de diminuição de DQO, 65% de remoção de carbono total e remoção completa de cor com o consumo energético

de 35 kW h kg⁻¹ de DQO. Entretanto, com a adição de 0,1 mol L⁻¹ de NaCl, se obteve 75 % de diminuição de DQO com um consumo de 20 kW h kg⁻¹ DQO⁴⁴.

Já em outro estudo, Silveira *et al.* 2015⁴⁸ utilizaram ânodos de MOM comerciais, na presença de cloreto e com densidade de corrente de 244 mA cm⁻², obtiveram remoção de 54% de DQO em 41 minutos⁴⁸. Por outro lado, Moraes e Bertazzoli 2005⁴⁶ utilizaram ânodos MOM comerciais de 1800 cm² e densidade de corrente de 116 mA cm⁻², para tratar um lixiviado com 1855 mg L⁻¹ de DQO, contendo 2800 mg L⁻¹ de Cl⁻, obtendo a remoção de 73% da DQO e 57% do COT em 3 horas⁴⁶. Na utilização de ânodos de DDB (70 cm²) para a degradação de 1 L de lixiviado de 1448 mg L⁻¹ de DQO, contendo 1819 mg L⁻¹ de Cl⁻ foi relatado por Anglada *et al.* 2010⁵², que em cinco horas de oxidação a 45 mA cm⁻² obtiveram remoção de 90% da DQO⁵².

Em outro trabalho, Mandal *et al.* 2017⁷⁰ reportaram a eletrooxidação como tratamento de lixiviado de aterro sanitário, e chegaram à conclusão que este processo de tratamento pode reduzir efetivamente dois dos principais poluentes do lixiviado, a matéria orgânica e o nitrogênio amoniacal. Neste estudo chegaram à conclusão que a porcentagem de remoção da DQO é do nitrogênio amoniacal depende do mecanismo (direto ou indireto) que está ligado ao material dos eletrodos empregados como ânodos. Ressaltaram ainda a importância da combinação da eletrooxidação com outros processos de tratamento para o aumento da eficiência na remoção da DQO⁷⁰.

Isto posto, pode ser concluído que os processos combinados têm sido considerados como uma opção viável de tratamento de poluentes com similares tipos de contaminantes, apresentando aumento da eficiência do processo bem como, da taxa de remoção. Para a presente tese usou-se a eletrocoagulação e a eletrooxidação como processos de remoção de carga orgânica de uma solução baseada no lixiviado. Esses processos foram analisados e estudados por separado, assim como a combinação sequencial deles, e assistidos com radiação.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

O objetivo principal do trabalho foi estudar e avaliar a combinação de eletrocoagulação e eletrooxidação em diferentes etapas de tratamento de efluentes de média DQO e baixa DQO, provindos de resíduos líquidos similar aos encontrados em aterros sanitários. Dessa forma, o objetivo principal da tese pode ser dividido nos seguintes objetivos específicos:

1. Avaliar e estudar os processos de eletrocoagulação com as diferentes quantidades de carga orgânica com ânodos de alumínio, otimizar as condições experimentais, e comparar os rendimentos dos processos.
2. Avaliar e estudar os processos de eletrooxidação com diferentes quantidades de carga orgânica com ânodos de MOM comerciais, otimizar as condições experimentais, e comparar os rendimentos dos processos.
3. Estudar a integração dos processos eletroquímicos de eletrocoagulação e eletrooxidação com diferentes quantidades de carga orgânica, otimizar as condições experimentais, e comparar os rendimentos dos processos.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

A presente Tese foi desenvolvida e contou com a estrutura do Laboratório de Eletroquímica Interfacial e Ambiental do Instituto de Química de São Carlos. Além disso, contou com a estrutura da Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos – CAQI. A seguir estão descritos os materiais e métodos utilizados.

3.1. ELETRODOS E CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Para efeitos de comparação da eficiência no tratamento de eletrocoagulação e eletrooxidação do efluente de média DQO (420 mg L^{-1} , pH 7,25) e baixa DQO ($83,9 \text{ mg L}^{-1}$, pH 6,85), foram utilizados dois ânodos um ânodo ativo e um ânodo não ativo. Como representante ativo, foi utilizado um ânodo do tipo MOM comercial, o DSA[®], que apresenta composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$, fornecido pela DeNora (Brasil). Como representante de anodo não ativos, foram utilizados dois eletrodos de alumínio comercialmente puro (série AA1). O ânodo foi alocado em uma célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único, semelhante à descrita por Gomes 2009⁷⁴. Nos experimentos de eletrooxidação são realizados utilizando o ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ (área geométrica $14,8 \text{ cm}^2$), e um cátodo de malha de titânio (**Figura 8**).

Já nos experimentos de eletrocoagulação, com ânodos de alumínio (área geométrica $15,0 \text{ cm}^2$), e também cátodo de alumínio, **Figura 9**. Na célula utilizada no tratamento dos efluentes a distância entre o ânodo e o cátodo é de 8 mm, limitada por separadores de silicone Viton[®], usada como isolante, e espaçadores de Teflon[®], conforme representados nas **Figuras 8 e 9**. Na **Figura 10** estão representados o esquema da célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único, com uma janela para irradiação de uma fonte de luz UV (lâmpada 250W-Philips, na faixa UV-C). Em todos os sistemas, antes da utilização da célula eletroquímica, o ânodo foi polarizado por 20 min em soluções H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a 40 mA cm^{-2} para ativação e remoção de impurezas da superfície.

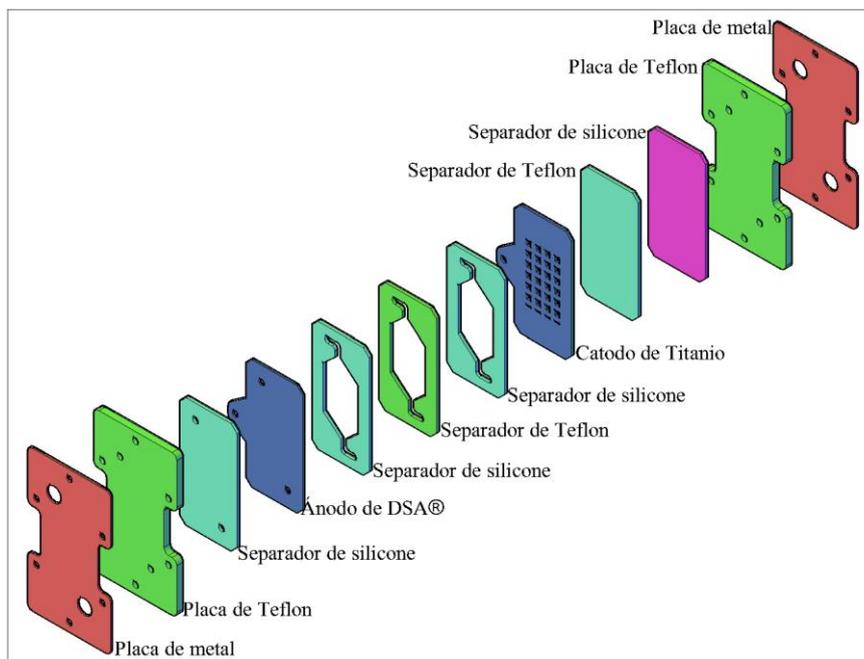


Figura 8 - Esquema da configuração da célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único, para ânodos de $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$. Fonte: próprio autor

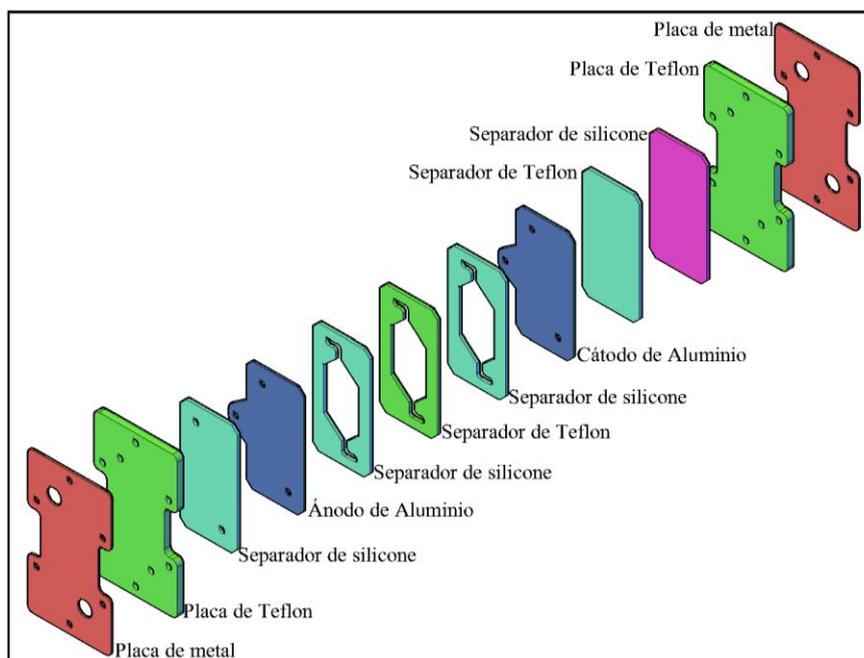


Figura 9 - Esquema da configuração da célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único, para ânodos de Alumínio. Fonte: próprio autor

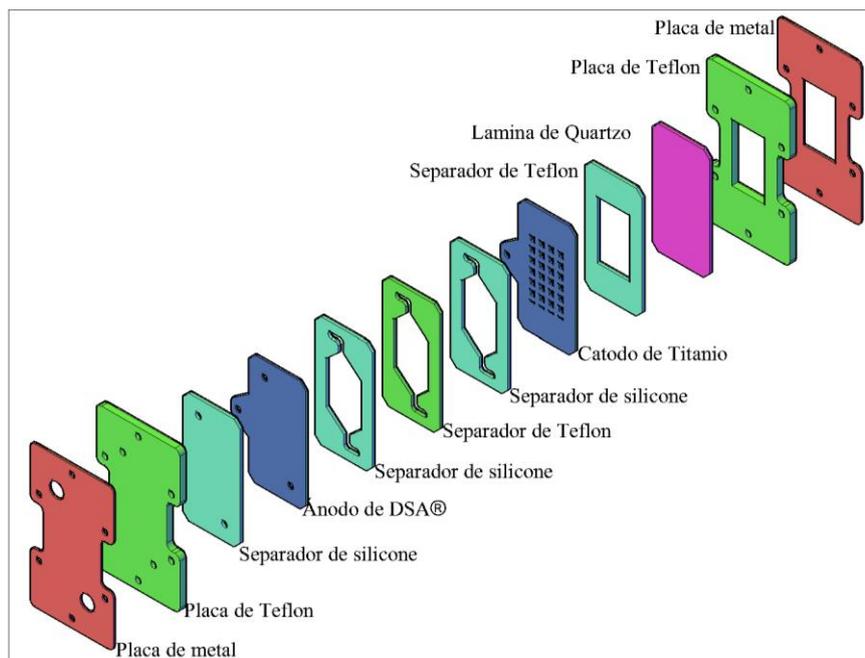


Figura 10 - Esquema da configuração da célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único, para ânodos de $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$, com uma janela para irradiação UV. Fonte: próprio autor

3.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções utilizadas no tratamento eletroquímico foram preparadas utilizando-se água ultrapura (Milli-Q, Millipore Inc., resistividade: $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Os efluentes de média e baixa DQO baseados na composição química do lixiviado, foram preparados pelo método Kaur *et al.* 2006³⁵, e as concentrações dos íons se encontram na **Tabela 3**. Como eletrólito-suporte $939,0$ e $188,0 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl para os efluentes de média DQO (420 mg L^{-1}) e baixa DQO ($83,9 \text{ mg L}^{-1}$) respectivamente.

3.3. CONFIGURAÇÕES EXPERIMENTAIS

3.3.1. SISTEMA DE TRATAMENTO POR ELETROCOAGULAÇÃO COM ÂNODOS DE ALUMÍNIO

O tratamento por eletrocoagulação dos efluentes de média DQO (420 mg L^{-1} , pH 7,25) e baixa DQO ($83,9 \text{ mg L}^{-1}$, pH 6,85) de soluções baseadas no lixiviado de aterro sanitário, foi realizado utilizando-se configurações experimentais semelhantes, conforme representado na **Figura 11**.

Tabela 3 - Composição química do lixiviado simulado 420 mg L⁻¹ de DQO baseado no trabalho de K. Kaur³⁵

Substâncias Inorgânicas	Concentração (mg L ⁻¹)	Substâncias Orgânicas	Concentração (mg L ⁻¹)	Procedência
Na⁺	587	Fenol	55,3	grau ACS, J.T.Baker, México
K⁺	301	Tolueno	24,2	grau ACS-ISSO, PanReac, USA
Cl⁻	939	Ácido acético	36,8	grau analítico P.A, CAAL, Brasil
NO₃⁻	101	Ácido propiónico	25,7	grau analítico, Mallinckrodt, USA
PO₄³⁻	243	Ácido húmico	270	grau técnico, Sigma-Aldrich, Alemanha
SO₄²⁻	800	Benzeno	24,5	grau ACS, Sigma-Aldrich, Alemanha
NH₄⁺	300	Ácido ftálico	25	grau analítico, Sigma Aldrich, Alemanha
-	-	Ácido benzoico	25	grau ACS, Sigma-Aldrich, Alemanha
		2,4-Diclorofenol	-	grau ACS, Sigma-Aldrich, Alemanha
		1,2,4-triclorofenol	-	Grau Analítico, Carlo Erba, Itália
NaCl		-	-	Grau ACS, Synth, Brasil
KCl		-	-	Grau analítico, Synth, Brasil
(NH ₄) ₂ SO ₄		-	-	grau analítico, Mallinckrodt, USA
K ₂ HPO ₄		-	-	grau analítico, Synth, Brasil
NaNO ₃		-	-	grau analítico, Mallinckrodt, USA
K ₂ Cr ₂ O ₇ (Digestor)		-	-	grau analítico, Synth, Brasil
H ₂ SO ₄		-	-	grau ACS, Qhemis, Brasil
HgSO ₄		-	-	grau ACS, Synth, Brasil
Ag ₂ SO ₄ (Catalisador)		-	-	grau analítico, Hexis, Brasil

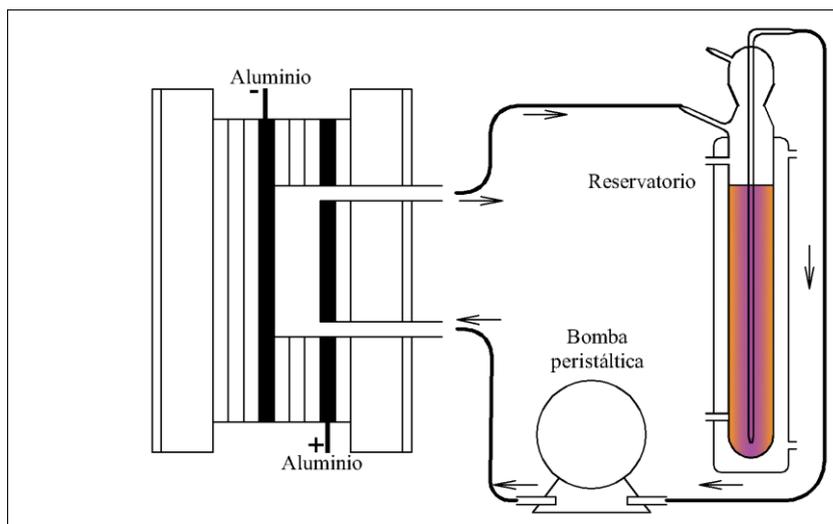


Figura 11 - Esquema de instalação de eletrooxidação contendo: a célula eletroquímica de fluxo de filtro prensa com ânodo e cátodo de alumínio, bomba peristáltica, e o reservatório.

Fonte: Próprio autor.

As soluções dos efluentes em estudo foram adicionadas ao reservatório com capacidade de 600 mL. Essa solução foi mantida em recirculação utilizando uma bomba peristáltica, responsável por bombear a solução através da célula eletroquímica retornando ao reservatório com um fluxo constantes de 500 mL min^{-1} . A célula de filtro prensa foi conectada a uma fonte de corrente (Minipa Dc Regulated Power Supply Mpl-3303), que forneceu diferentes densidades de corrente elétrica. As medidas foram realizadas em temperatura controlada de 25°C . E amostras foram coletadas em um intervalo de tempo pré-selecionado para o acompanhamento da remoção de DQO.

3.3.2. SISTEMA DE TRATAMENTO POR ELETROOXIDAÇÃO COM ÂNODOS DE $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$

A configuração experimental para os processos de eletrooxidação sem radiação com ânodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ está representada na **Figura 12**. Já para os experimentos com irradiação de luz ultravioleta, a configuração experimental para os processos de eletrooxidação está representada na **Figura 13**. Os experimentos de eletrooxidação foram realizados de forma semelhante aos de eletrocoagulação, mudando apenas a composição da célula filtro prensa. Para a foto eletrooxidação foi adicionado ao sistema uma lâmpada UV, que irradiou luz pela janela de abertura na célula tipo prensa, esse experimento foi realizado em câmara UV, apresentada na **Figura 14**.

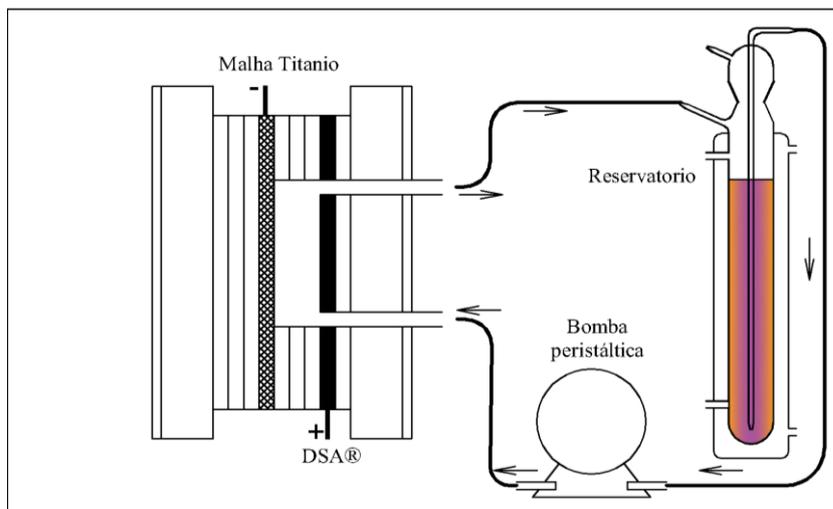


Figura 12 - Esquema de instalação de eletrooxidação contendo: a célula eletroquímica de fluxo de filtro prensa com ânodo DSA® e malha de titânio como cátodo, bomba peristáltica, e o reservatório. Fonte: Próprio autor.

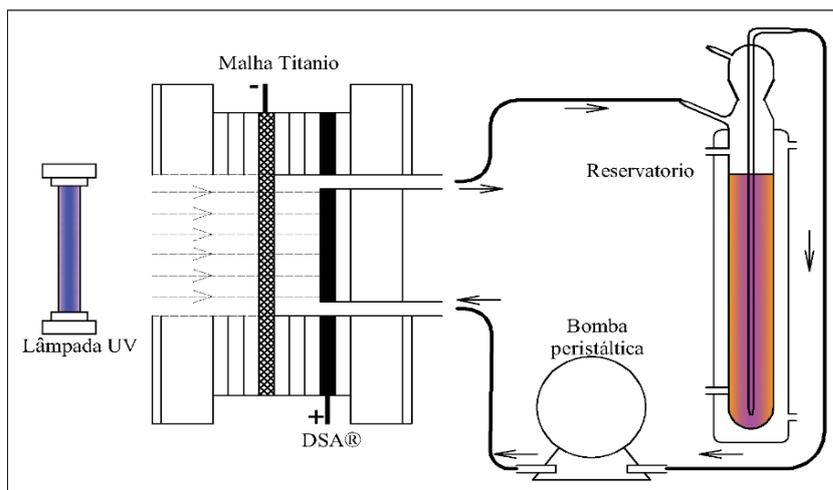


Figura 13 - Esquema de instalação de eletrooxidação contendo: a lâmpada UV, a célula eletroquímica de fluxo de filtro prensa com ânodo DSA® e malha de titânio como cátodo, bomba peristáltica, e o reservatório. Fonte: Próprio autor

Assim, quando em presença de luz as soluções dos efluentes foram adicionadas ao reservatório com capacidade de 600 mL. Essa solução foi mantida em recirculação utilizando uma bomba peristáltica, através da célula eletroquímica retornando ao reservatório com um fluxo constantes de 500 mL min⁻¹. A célula de filtro prensa foi conectada a uma fonte de corrente (Minipa Dc Regulated Power Supply Mpl-3303), que forneceu diferentes densidades de corrente elétrica. As medidas foram realizadas em temperatura controlada de 25 °C. E amostras foram coletadas em um intervalo de tempo pré-selecionado para o acompanhamento da remoção de DQO.

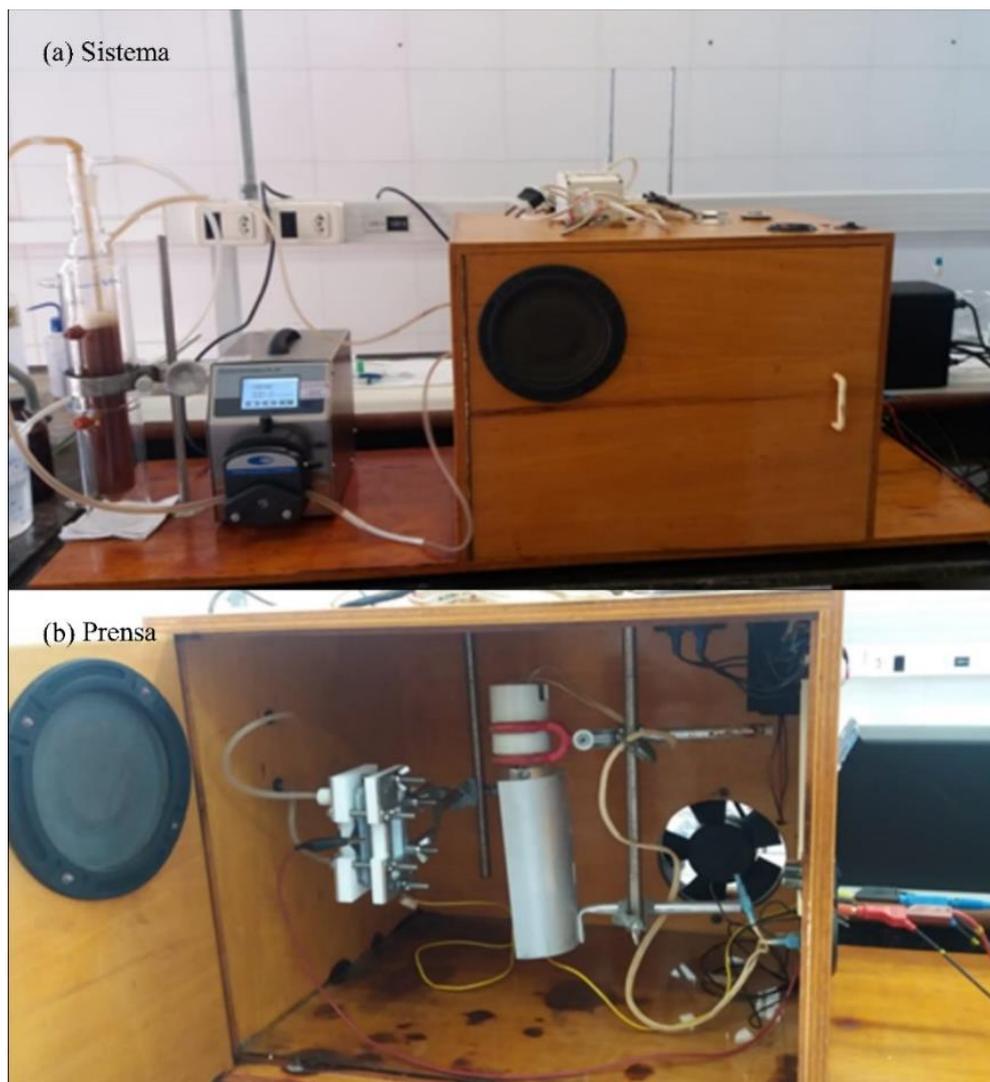


Figura 14 - Foto da Câmara UV: a) sistema montado com o reservatório, a bomba peristáltica, e câmara UV fechada. b) câmara UV aberta, contendo a célula de filtro prensa e a Lâmpada UV. Fonte: Próprio autor

3.3.3. SISTEMA DE TRATAMENTO COMBINANDO ELETROCOAGULAÇÃO/ELETROOXIDAÇÃO.

A configuração experimental para o tratamento de efluentes de baixa e média DQO, baseados em lixiviado de aterro sanitário por eletrocoagulação está representada no esquema da **Figura 11**. O efluente foi colocado no reservatório de 500 mL, conectado a uma bomba peristáltica, com um fluxo de 500 mL min^{-1} , e a célula de filtro prensa, com ânodo e cátodo de alumínio (**Figura 9**), a solução ficou em recirculação, e diferentes densidades de corrente foram aplicadas por uma fonte de

corrente (Minipa Dc Regulated Power Supply Mpl-3303), ao longo de todo o experimento a temperatura foi mantida em 25°C. As porcentagens de remoção foram acompanhadas pelo método de determinação de DQO.

Após 15 min de eletrocoagulação o efluente foi filtrado. E devolvido em outro reservatório, e este efluente foi submetido ao tratamento de eletrooxidação e de foto eletrooxidação. O efluente foi colocado no reservatório de 500 mL, conectado a uma bomba peristáltica, com um fluxo de 500 mL min⁻¹, e a célula de filtro prensa, com ânodo e cátodo de alumínio (**Figura 9**), a solução ficou em recirculação, e diferentes densidades de corrente foram aplicadas por uma fonte de corrente (Minipa Dc Regulated Power Supply Mpl-3303), ao longo de todo o experimento a temperatura foi mantida em 25 °C. As porcentagens de remoção foram acompanhadas pelo método de determinação de DQO. A foto eletrooxidação foi realizada de forma similar a eletrooxidação, mudando apenas a configuração experimental (**Figura 13 e 14**).

3.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.4.1. MEDIDAS DE PH

O valor do pH das amostras de lixiviado simulado foi medido por um medidor de pH modelo W3B, BEL Engineering. Seguindo o método Eletrométrico – *Standard Methods 4500 – H⁺ B*, adaptado de APHA 2005⁷⁵.

3.4.2. QUANTIFICAÇÃO DA DQO

A quantificação da matéria orgânica é determinada indiretamente usando a demanda química de oxigênio. O valor de DQO das amostras de efluentes de média e baixa DQO, baseado em lixiviado de aterro sanitário, foram determinadas utilizando um método de espectrofotometria de digestão (método do dicromato). A quantidade 3,5 mL de amostra foi adicionada à 3,0 mL da solução de digestão (dicromato de potássio 0,25 N), e 1,0 mL da solução catalizadora (Sulfato de prata 0,02 M), e a mistura foi então incubada por 120 min a 150 °C em um reator DQO DRB200-HACH e medida em um colorímetro DR890-HACH. Este procedimento foi adaptado do método Colorimétrico de refluxo- *Standard Methods 5220 – D* – APHA 2005⁷⁵.

3.5. PARÂMETROS DE ANÁLISE DE DADOS

3.5.1. ANÁLISES DA REMOÇÃO DA DQO

A eficiência de remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO), indica indiretamente a remoção de carga orgânica, descrita pela **Equação 7**^{44,46,48,72}.

$$\% \text{Remoção de DQO} = \frac{[DQO_0 - DQO_t]}{DQO_0} \times 100 \quad (7)$$

3.5.2. ANÁLISES DA EFICIÊNCIA DA CORRENTE NA DEGRADAÇÃO.

A análise da eficiência de corrente aplicada (ECA) é descrita pela Equação 8^{76,77}, onde DQO₀: Demanda química de oxigênio inicial (g L⁻¹). I: corrente (A), V: volume de lixiviado (L), F: 96487 (C mol⁻¹), 8 é um fator dimensional para consistência de unidades (32 g O₂ / 4 mol e⁻ O₂).

$$ECA(\%) = \frac{[DQO_0 - DQO_f] \cdot F \cdot V}{8 \cdot I \cdot t} \times 100 \quad (8)$$

3.5.3. ANÁLISES DO CONSUMO ENERGÉTICO NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO

O consumo energético (C.E) é calculado a partir da fórmula presente na **Equação 9**, O consumo energético específico (C.E.E) é calculado a partir da fórmula presente na **Equação 10**^{37,73}, onde: E é o potencial da célula, I é a corrente, t é o tempo, W é a Potência da lâmpada de 250 W (faixa UVC, Philips) e V é o volume de solução, e ΔDQO é a variação de DQO. em mg. Estes cálculos são importantes para avaliar o custo para a degradação dos efluentes de baixa e média DQO. Os valores de CE expressado em W h L⁻¹. Já os valores de CEE são expressados por W h mg de DQO⁻¹.

$$CE = \frac{E_{\text{célula}} \cdot I \cdot t + W_{\text{lâmpada}} \cdot t}{V} \quad (9)$$

$$CEE = \frac{(E_{\text{célula}} \cdot I \cdot t) + (W_{\text{lâmpada}} \cdot t)}{\Delta DQO \cdot V} \quad (10)$$

3.6. METODOLOGIA DE ANÁLISES E MONITORAMENTO

Para os análises das amostras das soluções se determina a Demanda química de oxigênio (método indireto para determinar a carga orgânica total).

Nesta tese, nomeamos de **Media DQO**, para a solução que contém 420 mg L⁻¹ e **Baixa DQO**, para a outra solução de 83,9 mg L⁻¹.

Otimização progressiva de cada parâmetro tentando remoção total de carga orgânica (em termos de DQO) no menor tempo possível.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E
DISCUSSÃO

4.1. DEGRADAÇÃO DE LIXIVIADO SIMULADO POR ELETROCOAGULAÇÃO

Para as análises de degradação foram preparadas soluções de médio e baixos valores de DQO, com composições baseadas em lixiviados de aterros sanitários, de acordo com o procedimento descrito na literatura³⁵, e esta mistura de poluentes denominou-se **lixiviado simulado**.

A priori foi estudado o processo de eletrocoagulação para o tratamento do lixiviado simulado com DQO inicial de 83,9 mg L⁻¹, considerado como de baixo DQO, e pH 6,85. Para o estudo de eletrocoagulação foi utilizado um reator tipo prensa, com um ânodo e um cátodo, ambos de alumínio com área 15 cm², sendo que o valor da densidade de corrente aplicada foi otimizado experimentalmente.

Os resultados da eficiência da densidade de corrente obtidos versus o tempo de duração da eletrocoagulação estão apresentados na **Figura 15**. Nesta figura pode ser observado que a diminuição da DQO é dependente tanto do tempo de duração da eletrocoagulação (**Figura 15a**), quanto do aumento da densidade de corrente, comportamento este que corroborado com os estudos encontrados na literatura com a utilização desse sistema^{44,49}. É possível observar também (**Figura 15a**) que para as densidades de corrente de 15 e 20 mA cm⁻² a DQO apresenta um decaimento exponencial até o tempo aproximadamente 15 min, sendo que para tempos maiores de eletrocoagulação a DQO chega a um patamar constante. Por outro lado, para os demais valores de densidade de corrente não é observado o mesmo comportamento.

Assim a densidade de corrente de 20 mA cm⁻² foi tida como a de maior eficiência para o processo de eletrocoagulação. Nota-se ao longo do tempo de eletrocoagulação que à medida que se aumenta a densidade de corrente aumenta-se também a geração de precipitados no reservatório, formando um lodo. Para determinar a quantidade de precipitado formado, este foi pesado após filtragem e secagem, e desta forma com a densidade de corrente de 20 mA cm⁻² ao longo de 15 minutos de eletrocoagulação de lixiviado simulado com DQO inicial de 83,9 mg L⁻¹ foi reduzida até 49,7 mg L⁻¹ de DQO (40,76% de remoção), e foram obtidos 0,3948 g de precipitado.

Na **Figura 15 b**, é possível observar o comportamento do pH ao longo do tempo de eletrocoagulação, no qual para a densidade de corrente de 5 mA cm⁻² ocorre um

aumento linear constante do pH. Já nas densidades de correntes de 10, 15 e 20 mA cm⁻² nota-se uma tendência a estabilização do pH. Para as densidades de correntes de 15 e 20 mA cm⁻² foi observada constância nos valores de pH depois aproximadamente dos 30 min de eletrocoagulação. Com os dados experimentais obtidos é possível afirmar que à medida que se aumenta a densidade de corrente ocorre o aumento do pH, sendo que a 20 mA cm⁻², se estabiliza em pH 7,6.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos, destacamos os primeiros 15 minutos de análise nos gráficos apresentados na **Figura 16**. Na **Figura 16a** em função do decaimento de DQO, onde pode ser observado que o início da estabilização da DQO ocorre em 40,7% e 31,3% para as densidades de corrente de 20 e 15 mA cm⁻², respectivamente.

Visto que o pH aumenta proporcionalmente a densidade de corrente tem se uma maior formação de precipitado, que pode ser devido a formação de hidróxido de alumínio no meio. A formação de partículas é visível no reservatório ao longo do tempo do experimento, pois, há um aumento na quantidade de coágulos quando se tem o aumento da corrente. É possível observar ainda, o aumento da formação de bolhas, porém com um menor diâmetro, no reservatório com o aumento da densidade de corrente, o que provoca uma remoção por flotação em maior velocidade, corroborando com os dados observados na literatura^{42,47,63}. Segundo Ilhan et al. 2008 é vantajoso manter o pH próximo a neutralidade para não ter muito gasto na hora de neutralizar após eletrocoagulação³⁷.

O alumínio é considerado a ser usado nesta tese depois de fazer exploratórios e contrastar com anodos de aço, chegando a uma decisão de usar eletrodos de alumínio pois formava coágulos mais rápido do que com aço, e a diminuição de DQO acontecia em menor tempo. Na eletrocoagulação, segundo Le et al. 2021, é adequado na faixa de pH de 5-8³⁹.

Na **Figura 16b** pode ser observado que o aumento do pH com a variação da densidade de corrente nos primeiros 15 minutos de eletrocoagulação. É possível notar que a aplicação de 20 mA cm⁻² leva a estabilização em valor de pH mais elevado, em aproximadamente 7,5, e essa estabilidade é alcançada antes de 10 min de eletrocoagulação.

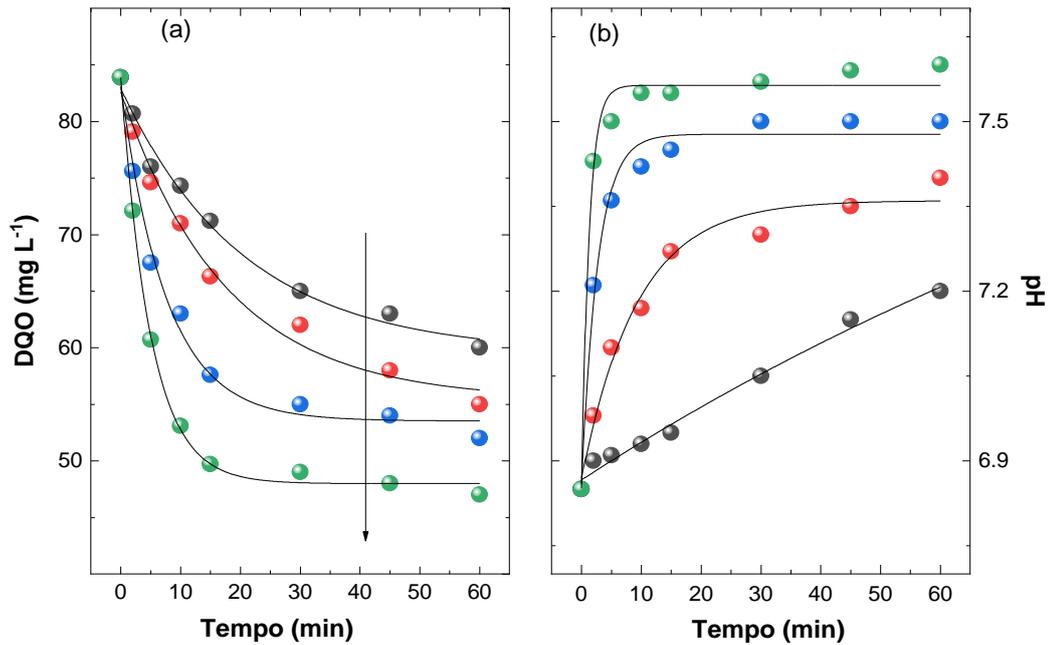


Figura 15 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de eletrocoagulação; (b) perfil de pH em função de tempo de eletrocoagulação. Usando eletrodos de alumínio, em diferentes densidades de corrente: (●) 5 (●) 10, (●) 15 e (●) 20 mA cm⁻² (Início: DQO = 83,9 mg L⁻¹ e pH 6,85). Fonte: Autoria própria.

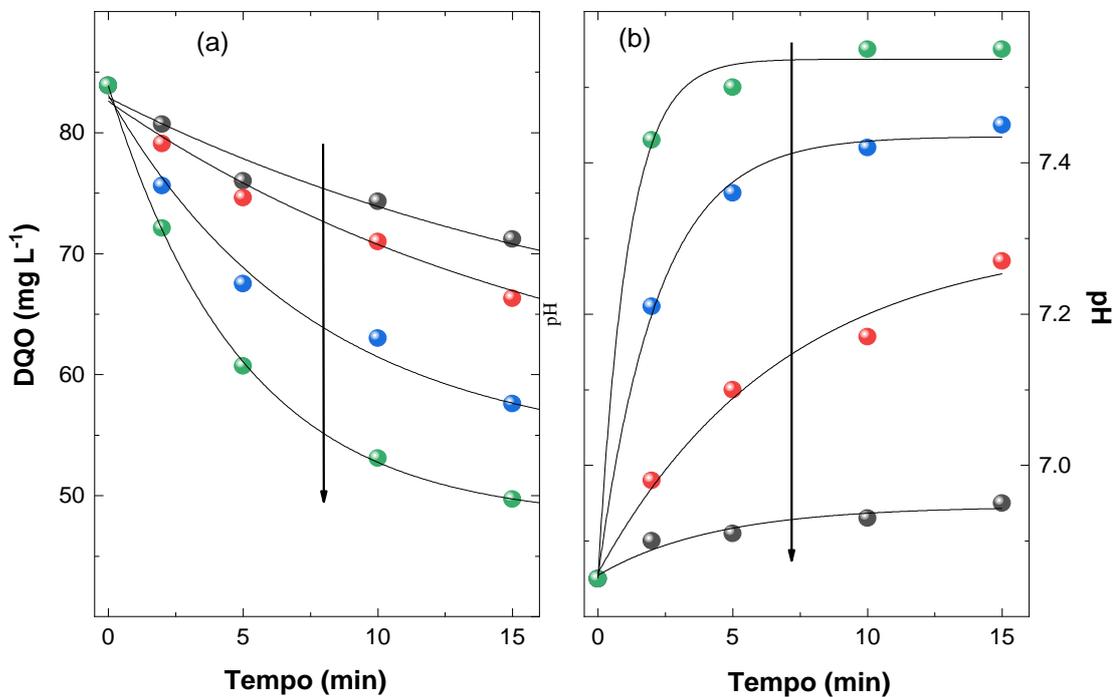


Figura 16 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de eletrocoagulação; (b) perfil de pH em função de tempo de eletrocoagulação. Usando eletrodos de alumínio, em diferentes densidades de corrente: (●) 5 (●) 10, (●) 15 e (●) 20 mA cm⁻² (Início: DQO=83,9 mg L⁻¹, e pH 6,85). Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 17** é representada a dependência do consumo energético para a eletrocoagulação com DQO inicial de $83,9 \text{ mg L}^{-1}$ (pH 6,85), com a duração do processo de 60 minutos. Assim, o consumo energético aumenta ao longo do tempo de eletrocoagulação, aumentando linearmente com o aumento da densidade de corrente (**Figura 17a**). No caso do consumo energético específico, onde o consumo energético é dividido pelo DQO para a obtenção do valor da energia específica consumida por mg de DQO, o comportamento ao longo do tempo de duração do processo (**Figura 17b**) permite constatar um comportamento semelhante ao observado na **Figura 17a**, onde o consumo de energia aumenta ao longo do tempo de eletrocoagulação e também aumenta linearmente com aumento da corrente.

Neste contexto a **Tabela 4** mostra a avaliação da eficiência da densidade de corrente ao longo do tempo de 60 min de eletrocoagulação. É possível notar nesta tabela que a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} no decorrer de 60 min de eletrocoagulação apresenta uma maior porcentagem de remoção da DQO (RDQO). Já a eficiência de corrente aplicada varia ao longo do tempo da eletrocoagulação, a maior eficiência é observada na densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} , porém a porcentagem de remoção de DQO é muito baixa. Diante destes resultados, com foco na maior porcentagem de remoção de DQO, escolheu-se trabalhar com a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} .

Para os estudos do processo de eletrocoagulação do lixiviado simulado com DQO inicial de 420 mg L^{-1} (média DQO) e pH 7,25, foi utilizado o mesmo reator descrito anteriormente para o efluente de baixa DQO, com a densidade de corrente otimizada de 20 mA cm^{-2} . Na **Figura 18a** está apresentado o gráfico com o decaimento da DQO ao longo do tempo para o tratamento do efluentes (lixiviado simulado), é possível notar um decaimento exponencial até 60 min, onde nota-se também a formação de espuma e precipitados (lodo), e após este tempo uma constância no valor de DQO, com esse procedimento foi possível a remoção de parte do poluente, a remoção da carga orgânica foi de 85 mg L^{-1} chegando a uma DQO de 335 mg L^{-1} após 60 min de eletrocoagulação.

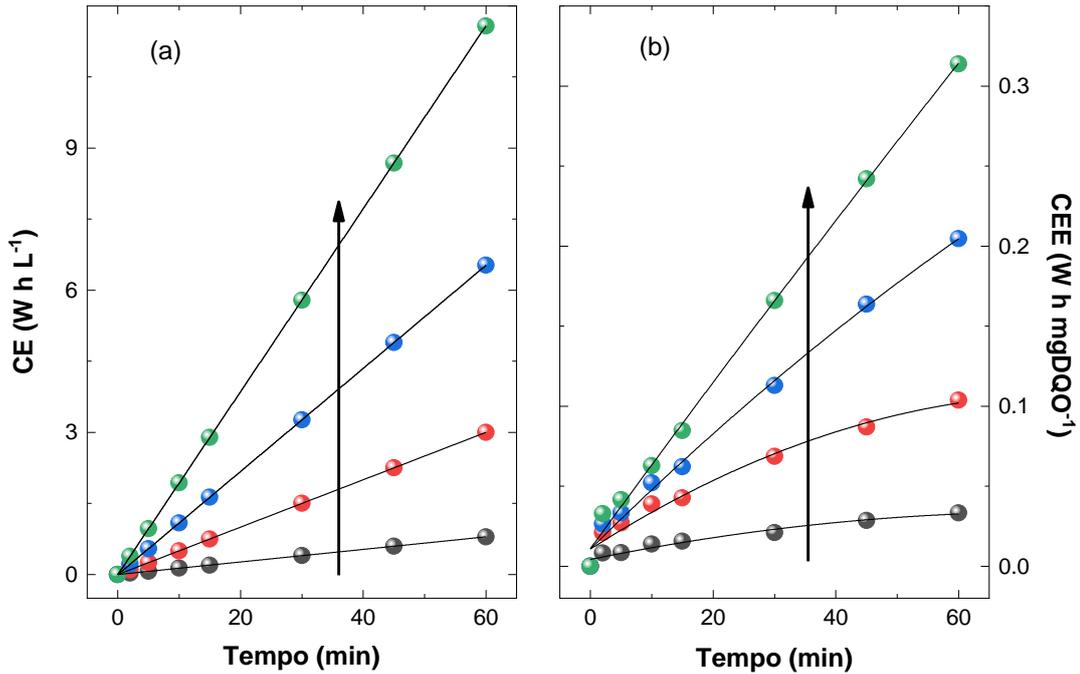


Figura 17 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo de eletrocoagulação; (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo de eletrocoagulação. Usando eletrodos de alumínio, em diferentes densidades de corrente: (●) 5 (●) 10, (●) 15 e (●) 20 mA cm⁻² (Início: DQO = 83,9 mg L⁻¹, pH = 6,85). Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 - Eficiência da densidade de corrente em 60 min de eletrocoagulação do lixiviado simulado com DQO inicial de 83,9 mg L⁻¹, e pH 6,85, onde RDQO: Remoção de DQO

t (min)	5 mA cm ⁻²		10 mA cm ⁻²		15 mA cm ⁻²		20 mA cm ⁻²	
	RDQO (%)	ECA (%)	RDQO (%)	ECA (%)	RDQO (%)	ECA (%)	RDQO (%)	ECA (%)
0	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00
2	3,8	21,73	5,7	16,30	9,8	18,79	14,0	20,03
5	9,4	21,46	11,0	12,63	19,5	14,85	27,6	15,75
10	11,4	13,04	15,3	8,76	24,9	9,46	36,7	10,46
15	15,1	11,50	20,9	7,97	31,3	7,94	40,7	7,74
30	22,5	8,56	26,1	4,96	34,4	4,36	41,6	3,95
45	24,9	6,31	30,8	3,91	35,6	3,01	42,7	2,71
60	28,4	5,41	34,4	3,27	38,0	2,41	43,9	2,09

Na **Figura 18b** está apresentado o gráfico de pH ao longo do tempo de eletrocoagulação, é possível notar que temos um aumento exponencial do pH com o tempo de eletrocoagulação, porém neste caso não notamos uma estabilização no pH. O aumento do pH corresponde com o aumento de precipitados que podem ocorrer devido a formação de hidróxidos de alumínio.

Ao final dos 180 min de eletrocoagulação filtrou-se o efluente, por meio de uma filtração a vácuo, restante para a quantificação em massa do precipitado, foi obtido um valor de 3,226 g. No decorrer do processo de eletrocoagulação nota-se a formação de bolhas, que são aumentadas ao longo do tempo, e a presença de floculados, que podem ser hidróxidos formados ao longo do processo de eletrocoagulação, resultantes da coagulação e flotação.

Alguns autores obtiveram diferentes remoções de DQO com eletrocoagulação usando anodos de alumínio; Ilhan et al. 2008 obtiveram 56%RDQO ($DQO_i = 12860 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i 8,2$), $j=34,8 \text{ mA cm}^{-2}$ em 30 minutos³⁷. Dan e Luu. 2021 obtiveram 46%RDQO ($DQO_i = 5119 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i 2$), $j=35 \text{ mA cm}^{-2}$ em 70 minutos⁶³. Galvão et al. 2020 obtiveram 40%RDQO ($DQO_i = 4212 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i 7,9$), $j=12,8 \text{ mA cm}^{-2}$ em 90 minutos⁴². Muhammad Niza et al. 2020 obtiveram 35%RDQO ($DQO_i = 1363 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i 5$), $j=20,8 \text{ mA cm}^{-2}$ em 35 minutos⁴⁷. Dia et al. 2017 obtiveram 70%RDQO ($DQO_i = 596 \text{ mg L}^{-1}$, $pH_i 8,7$), $j=20 \text{ mA cm}^{-2}$ em 20 minutos⁵³. Os resultados obtidos no laboratório estão dentro dos esperados usando anodos de alumínio.

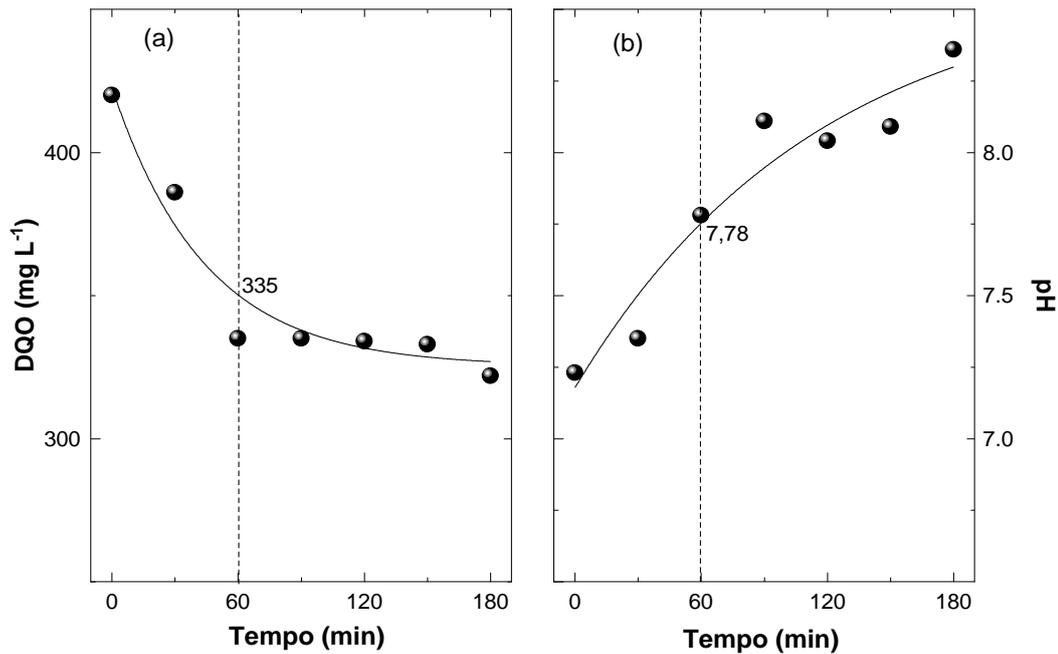


Figura 18 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de eletrocoagulação; (b) perfil de pH em função de tempo de eletrocoagulação. Usando eletrodos de alumínio, (●) 20 mA cm⁻² (Início: DQO=420 mg L⁻¹, e pH 7,25). Fonte: Autoria própria.

Na **Tabela 5** estão apresentados os valores de remoção dos poluentes estudados em porcentagem, aplicando uma densidade de corrente de 20 mA cm⁻², bem como a eficiência ao longo do tempo. Pode ser observado que durante o processo a porcentagem de remoção da matéria orgânica é aumentada, e a eficiência do processo também é crescente até 90 min, após esse tempo temos a queda na eficiência, que pode ser dificultada pela elevação do pH e a formação de hidróxidos (precipitados), que deixam o efluente com menor homogeneidade.

Os resultados dos consumos energéticos da eletrocoagulação estão apresentados na **Figura 19** para o processo de 3 horas de 420 mg L⁻¹ de DQO com uma densidade de corrente de 20 mA cm⁻².

Nota-se na **Figura 19 a**, que o consumo de energia tem um aumento linear com o tempo de eletrocoagulação. Na **Figura 19b**, nota-se um comportamento semelhante, o consumo de energia específico, ou seja, o consumo de energia por mg de DQO, tem um aumento linear com tempo de eletrocoagulação, ficando evidente que ao longo do tempo se tem necessidade mais energia para o processo, pois com a diminuição da DQO o processo de eletrocoagulação é dificultado.

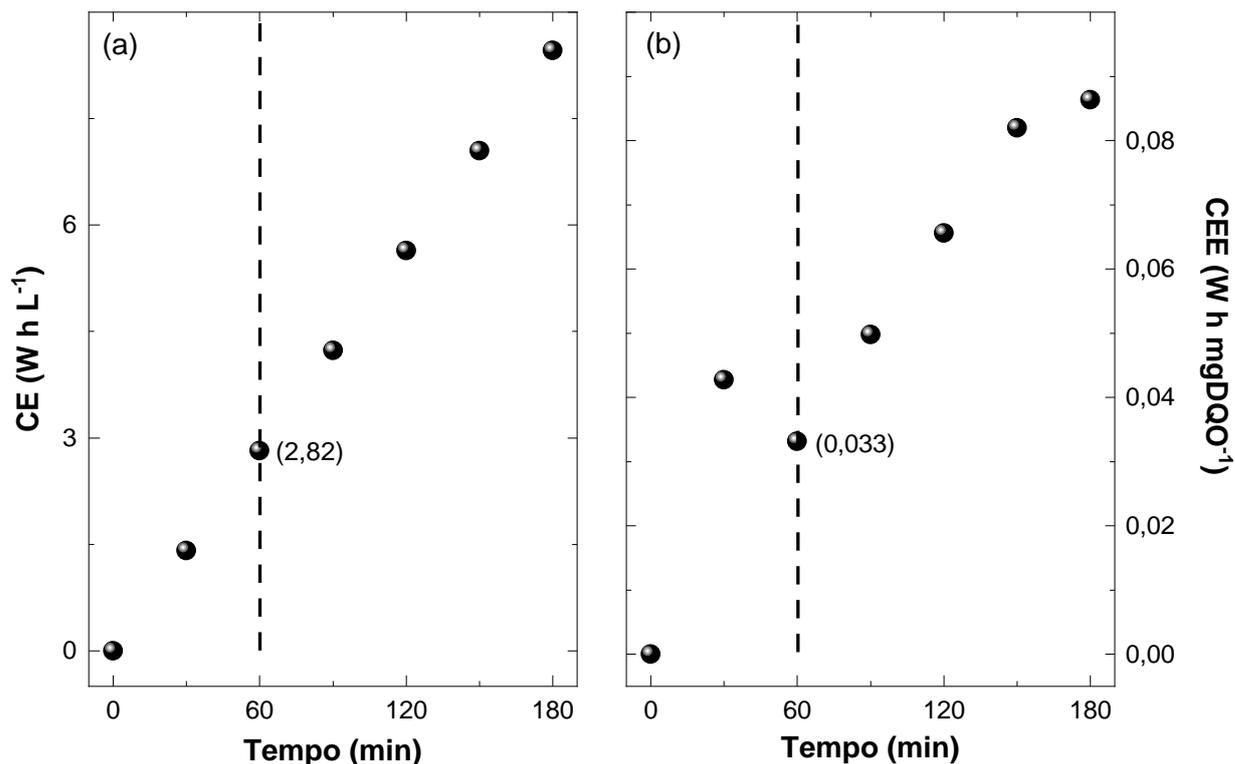


Figura 19 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo de eletrocoagulação; (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo de eletrocoagulação. Usando eletrodos de alumínio, (●) 20 mA cm⁻² (Início: DQO = 83,9 mg L⁻¹, pH 6,85). Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 - Eficiência de corrente aplicada para 180 min de eletrocoagulação com 20 mA cm⁻² para 420 mg L⁻¹ de DQO de lixiviado simulado

Tempo (min)	RDQO (%)	ECA (%)
0	0,0	0
30	7,8	36,85
60	20,2	47,46
90	20,2	31,64
120	20,4	24,01
150	20,4	19,21
180	23,3	18,24

É possível observar ainda (**Figura 19a**) que o consumo energético para uma hora de eletrocoagulação foi de $2,82 \text{ W h L}^{-1}$. Já na **Figura 19b**, nota-se que o consumo energético específico foi de $0,033 \text{ W h mg DQO}^{-1}$, durante uma hora de processo, nota-se ainda nesse tempo de uma hora de eletrocoagulação uma diminuição da DQO, e como o consumo energético específico também é menor neste tempo não se tem desperdício de energia.

Ao longo do tempo de eletrocoagulação também é possível observar a mudança na coloração da solução de análise como é apresentado na **Figura 20**. É possível observar que com o decorrer do tempo de eletrocoagulação a solução do lixiviado simulado vai se tornando incoloro, no tempo de 60 min têm-se 20,2% de remoção de DQO 335 mgL^{-1} . Essa descoloração é no líquido sobrenadante depois de fazer a filtração dos coágulos.

Para a comparação dos resultados obtidos na eletrocoagulação nas duas faixas de DQO estudadas construiu-se a **Tabela 6**, no qual é possível notar que nos primeiros 15 minutos de eletrocoagulação a maior remoção foi o efluente de menor DQO. É possível notar uma maior remoção para os efluentes de $83,9 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO, porém a eficiência energética específica foi maior no efluente de 420 mg L^{-1} de DQO. A porcentagem de remoção de DQO, para efluentes de média DQO, tem um decaimento exponencial e se estabiliza em 60 min de eletrocoagulação, tendo uma porcentagem de remoção de 23,3%. Bem inferior a porcentagem obtida com efluentes de baixa DQO.



Figura 20 - Mudança de coloração na eletrocoagulação com ânodo de alumínio, 20 mA cm^{-2} de 420 mg L^{-1} de DQO de lixiviado simulado. Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 - Análise do lixiviado simulado usando eletrocoagulação com DQO inicial de 83,9 mg L^{-1} e com DQO inicial de 420 mg L^{-1}

DQO (mg L^{-1})	pH _i	j (mAcm^{-2})	E (V)	T (min)	Remoção (%)	ECA (%)	CE Wh L^{-1}	CEE Wh DQO^{-1}
83,9	6,85	20	19,3	15	40,7	7,74	1,7	0,084
420	7,25	20	4,7	15	4,7	36,8	1,1	0,014

CONCLUSÕES PARCIAIS

Os estudos de eletrocoagulação do lixiviado simulado mostraram que:

- A diminuição da DQO é dependente do tempo de duração da eletrocoagulação e também da densidade de corrente aplicada.

- A medida que se aumenta a corrente aumenta-se a quantidade de precipitados, e também há o aumento do pH.

- Para efluentes de baixa DQO com a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} o pH se estabiliza em 7,6, nos primeiros 10 min de eletrocoagulação.

- A melhor eficiência na remoção de DQO, para efluentes de baixa DQO, foi com a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} e tempo de uma hora de eletrocoagulação, com remoção de 43,9%.

- Com o aumento da remoção da DQO o processo de remoção fica mais dificultados, pela diminuição dos íons em solução, assim a porcentagem de remoção de DQO, para efluentes de baixa DQO, se estabiliza em 30 min de eletrocoagulação.

- O consumo energético (CE) e o consumo energético específico (CEE), aumentam linearmente como tempo de eletrocoagulação.

- A solução se torna incolora depois de fazer a eletrocoagulação.

4.2. DEGRADAÇÃO DE LIXIVIADO SIMULADO POR ELETROOXIDAÇÃO

Após os estudos sobre a remoção de DQO por eletrocoagulação, foram iniciados os estudos sobre a oxidação eletroquímica da solução simulada DQO médio com valores iniciais de 420 mg L^{-1} de DQO e pH 7,25. Assim, a solução foi submetida a oxidação eletroquímica com diferentes densidades de corrente e utilizando um ânodo de mistura de óxidos metálicos comercial (DSA[®] de Nora) com composição nominal: $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$. As eletrólises tiveram duração de 8 horas, e os resultados de degradação e de pH estão apresentados na **Figura 21**.

Na **Figura 21a**, é possível observar a diminuição da DQO ao longo do tempo de eletrólises em diferentes densidades de correntes, sendo que para as densidades de corrente de 20 a 60 mA cm^{-2} não é observada a estabilização da DQO ao longo do tempo. Entretanto, para a densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} é possível observar uma constância na remoção, sendo que ao final da eletrólise a 60 mA cm^{-2} foi determinada a remoção de 92 %, em $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ a remoção foi de 70 % e em $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ a remoção foi de 47 %. Por outro lado, a variação do pH da solução com o tempo de eletrólise mostrada na **Figura 21b**, permite observar a estabilização do pH em aproximadamente 120 min para as densidades de corrente de 60 e 80 mA cm^{-2} , sendo que para a densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} a constância ocorre em 240 min, e para a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} não é observada a estabilização do pH ao longo do tempo.

As eficiências de corrente aplicada e as percentagens de remoção de DQO (% RDQO) no reator com ânodo de DSA[®] são apresentadas na **Tabela 7**. É possível notar uma tendência onde a maior eficiência do processo é em 60 minutos de eletrooxidação, mas as maiores porcentagens de remoção de DQO são observadas em 8 horas de eletrooxidação de lixiviado simulado.

Ao longo dos experimentos de eletrooxidação do lixiviado simulado foi observado o aparecimento de espuma nas paredes do reservatório de vidro, como mostrado na **Figura 22**. Nos casos que a espuma se apresentava em excesso os experimentos eram parados e refeitos em menores densidades de corrente.

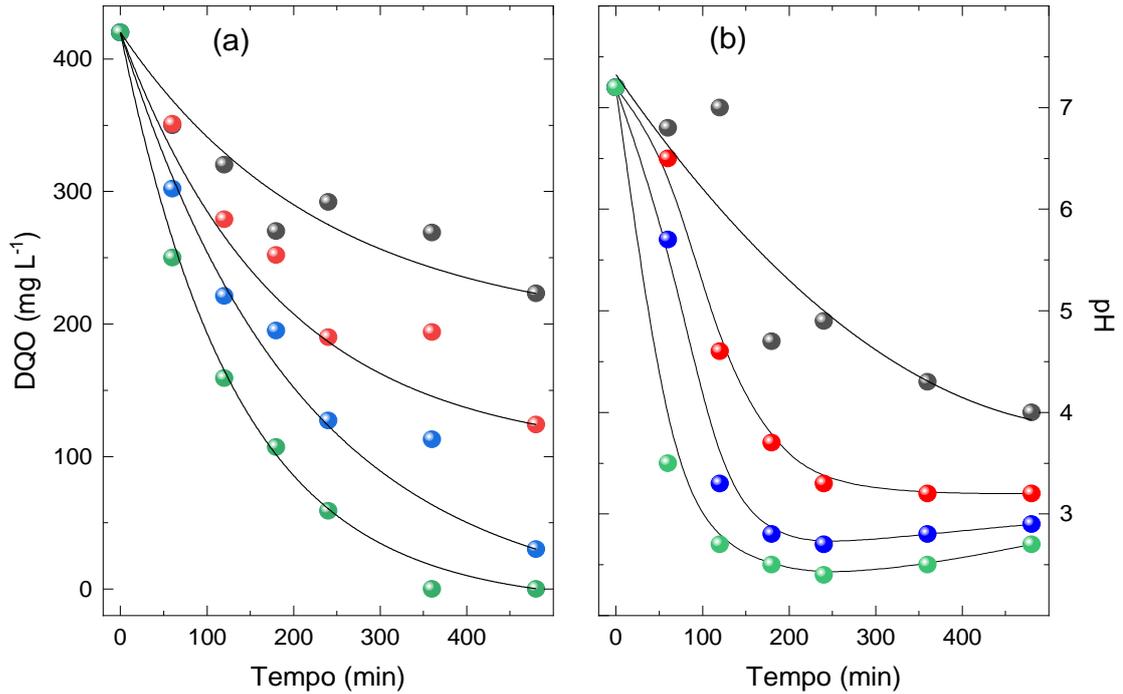


Figura 21 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de eletrooxidação; (b) perfil de pH em função de tempo de eletrooxidação. Usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, em diferentes densidades de corrente: (●) 20 (●) 40, (●) 60 e (●) 80 $mA\ cm^{-2}$ (Início: $DQO=420\ mg\ L^{-1}$, e $pH\ 7,25$). Fonte: Autoria própria.

Tabela 7 - Eficiência de corrente aplicada para 8 horas de eletrooxidação de $420\ mg\ L^{-1}$ de DQO de lixiviado simulado

Tempo (min)	20 $mA\ cm^{-2}$		40 $mA\ cm^{-2}$		60 $mA\ cm^{-2}$		80 $mA\ cm^{-2}$	
	RDQO (%)	ECA (%)						
0	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00
60	16,6	3,96	16,4	3,90	28,1	6,68	40,4	9,62
120	23,8	2,83	33,5	3,99	47,3	5,63	62,1	7,39
180	35,7	2,83	40,0	3,17	53,5	4,24	74,5	5,90
240	30,4	1,81	54,7	3,25	69,7	4,15	85,9	5,11
360	35,9	1,42	53,8	2,13	73,1	2,90	100,0	3,96
480	46,9	1,39	70,4	2,09	92,8	2,76	100,0	2,97

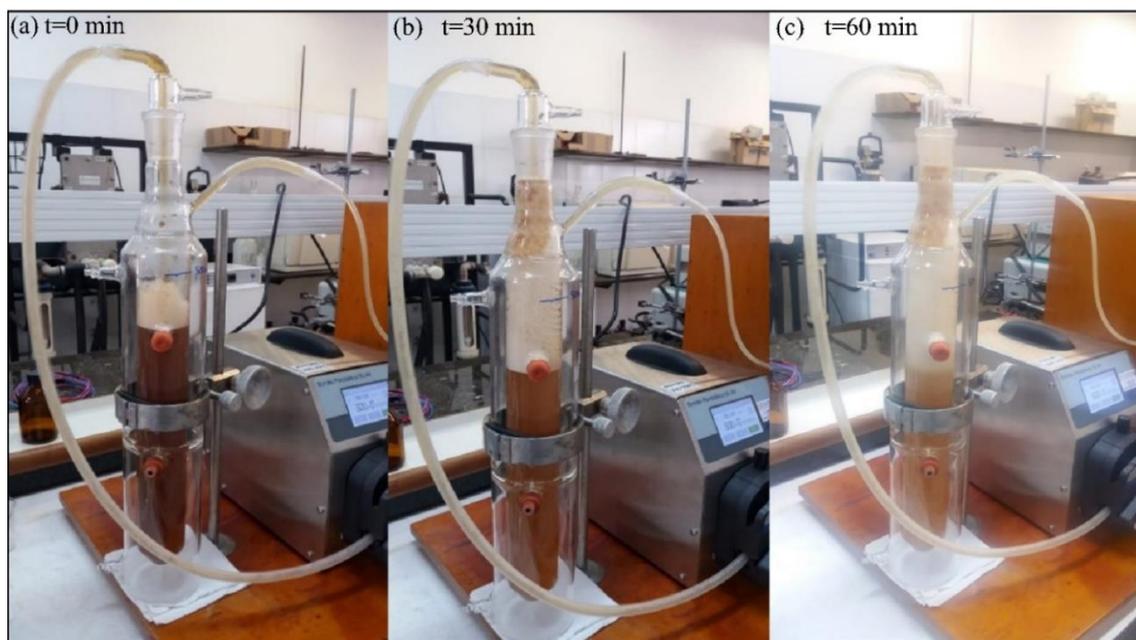


Figura 22 - Formação de espuma no reservatório durante a eletrooxidação de solução com DQO = 420 mg L⁻¹ com densidade de corrente de 80 mA cm⁻². Referencial até 60 minutos. Fonte: Autoria própria.

Nos casos que apresentamos os análises, foram realizados até que se conseguia controlar as espumas quando se dissolvia com a própria solução enxaguando as paredes. Neste caso, a espuma formada aumento no decorrer do tempo de eletrólise, sendo que este fenômeno foi observado para todas as densidades de corrente estudadas, mas foram controladas.

Na **Figura 23** estão apresentados os valores de consumo energético (CE) e consumo energético específico (CEE) da eletrooxidação de lixiviado de 420 mg L⁻¹ DQO (pH 7,25) para diferentes densidades de corrente no decorrer de 8 horas de eletrólise.

Na **Figura 23a**, é possível observar que ao longo das eletrooxidação o consumo energético aumenta para todas as densidades de correntes. Já na **Figura 23b**, para o consumo energético específico, para a densidade de corrente de 20 mA cm⁻² o consumo energético específico tem uma queda ao longo do processo, o que pode ser devido à grande concentração de matéria orgânica no início, nota-se ainda que para as outras densidades de corrente este efeito não é aparentemente não ocorre.

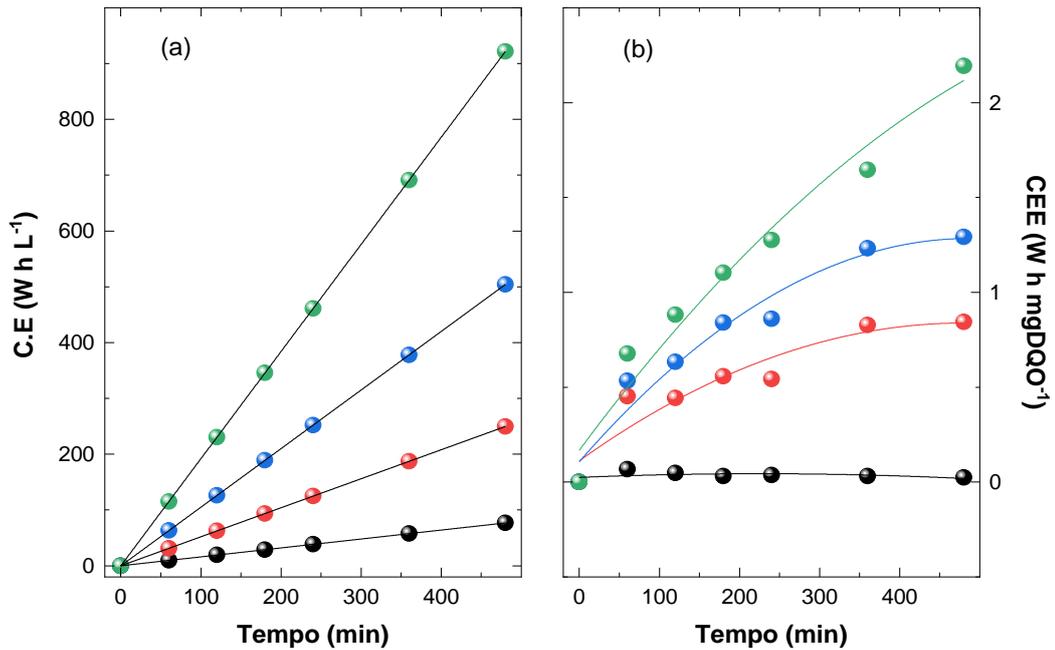


Figura 23 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo de eletrooxidação; (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo de eletrooxidação. Usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, em diferentes densidades de corrente: (●) 20 (●) 40, (●) 60 e (●) 80 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 420 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} 7,25$). Fonte: Autoria própria.

A seguir, foram realizadas eletrólises com soluções simuladas com DQO inicial de $83,9 \text{ mg L}^{-1}$ (baixa DQO), e $\text{pH} 6,85$. Assim, foi analisado o efeito da densidade de corrente, a qual foi variada de a partir de 10 mA cm^{-2} ($10, 20$ e 40 mA cm^{-2}), com o uso do reator filtro-prensa. As eletrólises tiveram duração de 6 horas sendo a concentração determinada por análises de DQO. Na **Figura 24** estão apresentados os gráficos para as eletrooxidações com diferentes densidades de corrente.

De acordo com a literatura estudada com uma maior densidade de corrente aplicada em processos de eletrooxidação se tem maior remoção de DQO^{48,73}.

A **Figura 24 a** ilustra a variação de DQO com o tempo de oxidação eletroquímica de lixiviado simulado de $83,9 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO, para diferentes valores de densidade de corrente, podendo ser observado que para todos os valores de densidade há uma diminuição da DQO. Nota-se que a remoção de DQO atinge 100% em 360 minutos (6 horas), na densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} . O mesmo não é observado no período de 6 horas para as outras densidades de corrente.

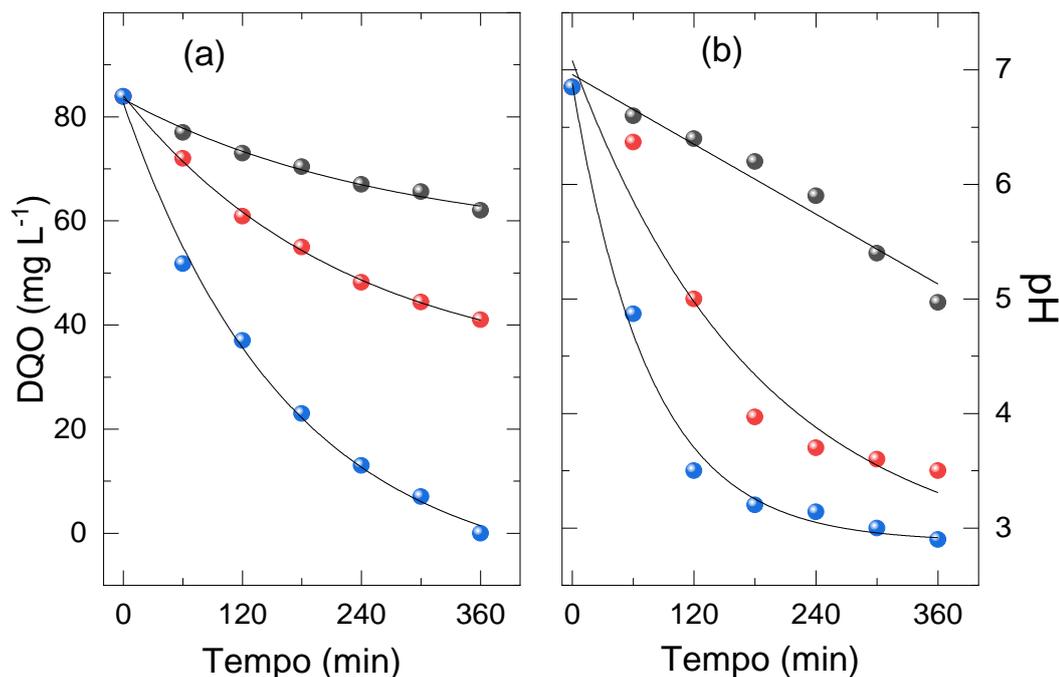


Figura 24 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de eletrooxidação; (b) perfil de pH em função de tempo de eletrooxidação. Usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, em diferentes densidades de corrente: (●) 10 (●) 20, (●) e 40 $mA\ cm^{-2}$ (Início: $DQO=83,9\ mg\ L^{-1}$, e $pH\ 6,85$). Fonte: Autoria própria.

Porém, nota-se que há uma diminuição da DQO, para a densidade de corrente 20 $mA\ cm^{-2}$ a remoção foi de 51,1%, e para a densidade de corrente de 10 $mA\ cm^{-2}$ a remoção foi de 26,1%.

A **Figura 24 b** mostra a variação de pH com o tempo de oxidação eletroquímica, em um período de 6 horas, para diferentes valores de densidade de corrente, podendo ser observado que para todos os valores de densidade de corrente ocorre diminuição de pH ao longo do tempo de eletrólise. Chegando em $pH=3$ para a densidade de corrente de 40 $mA\ cm^{-2}$, $pH=3,5$ para 20 $mA\ cm^{-2}$ e $pH=5$ para 10 $mA\ cm^{-2}$, respectivamente. Nota-se ainda que para a densidade de corrente de 40 $mA\ cm^{-2}$ há uma tendência a estabilização do pH a partir de 300 min de eletrooxidação.

Esse comportamento é observado porque a degradação de compostos orgânicos ocorre majoritariamente pelas espécies de cloro ativo gerados *in-situ* (Cl_2 , $HClO$, ClO^-), pois teoricamente a concentração destas são proporcionais a corrente aplicada. Assim é confirmado pelos perfis de pH em todos os experimentos pela formação de $HClO$ ^{48,72,73}. Além disso o lixiviado simulado com 83,9 $mg\ L^{-1}$ de DQO

possuí uma quantidade significativa de íons cloretos (188 mg L^{-1} de Cl^-), o que possivelmente contribui na oxidação de compostos orgânicos da solução simulada, como já foi descrita com outros autores o mesmo comportamento dessas espécies geradas na solução^{7,55,67}.

A oxidação indireta com base nos íons de cloro é passível de degradar poluentes orgânicos, onde o ácido hipocloroso, é um ácido fraco que se dissocia em solução aquosa, dependendo da temperatura e do pH^{73,74,78}. A **Figura 25** mostra a distribuição de Cl_2 , HOCl e ClO^- em função do pH a 25°C . Entre as diferentes espécies de cloro em meio aquoso, o ácido hipocloroso é a principal forma reativa na faixa de pH de 3 a 7. Com o aumento da corrente se tem uma maior degradação de compostos orgânicos porque pode haver formação de as espécies de cloro mais reativas (**eq. 4 – 6**).

A **Tabela 8** mostra as eficiências de corrente aplicada e as % RDQO no reator com ânodo $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ para eletrooxidação de $83,9 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO de lixiviado simulado. É possível observar que a % de remoção de DQO é linearmente dependente da corrente, quanto maior a corrente maior a remoção. Nota-se que a eficiência de corrente aplicada, para todos os casos, diminui com o aumento de tempo. Para uma hora do processo se tem boa eficiência de corrente para a densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} , mas não tem muita carga orgânica removida. Dessa forma o consumo energético para remoção total de DQO é alto.

As comparações das energias consumidas da eletrooxidação de lixiviado de $83,9 \text{ mg L}^{-1}$ DQO (pHi 6,85) com diferentes densidades de corrente aplicados no processo de eletrooxidação estão apresentadas na **Figura 26**. Na **Figura 26a**, estão apresentados os valores do consumo energético para cada densidade de corrente, é possível observar que para densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} há um aumento constante no consumo energético ao longo do tempo.

Já para as demais densidades de corrente estudadas há uma tendência a estabilização do consumo energético, alcançando valores bem inferiores a densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} .

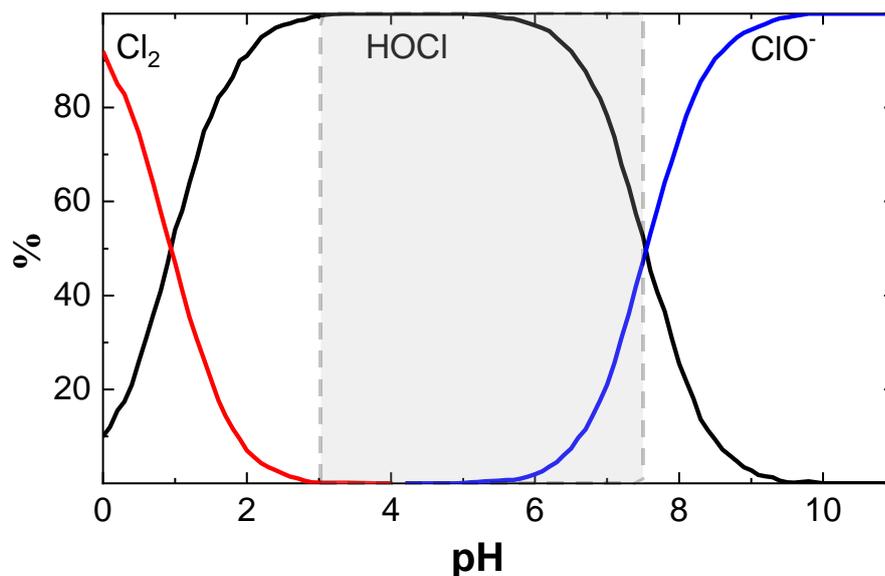


Figura 25 - Fração relativa das principais espécies cloradas em solução aquosa em função do pH, em 25 ° C. Fonte: Adaptação de Deborde & von Gunten. 2008⁷⁸.

Tabela 8 - Eficiência de corrente aplicada para 6 horas de eletrooxidação de 83,9 mg L⁻¹ de DQO de lixiviado simulado

Tempo (min)	10 mA cm ⁻²		20 mA cm ⁻²		40 mA cm ⁻²	
	RDQO (%)	ECA (%)	RDQO (%)	ECA (%)	RDQO (%)	ECA (%)
0	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00
60	8,2	0,78	14,1	0,67	38,2	0,91
120	12,9	0,62	27,4	0,65	55,9	0,66
180	16,0	0,51	34,4	0,55	72,5	0,57
240	20,1	0,48	42,5	0,51	84,5	0,50
300	21,8	0,41	47,0	0,45	91,6	0,44
360	26,1	0,41	51,1	0,40	100,0	0,40

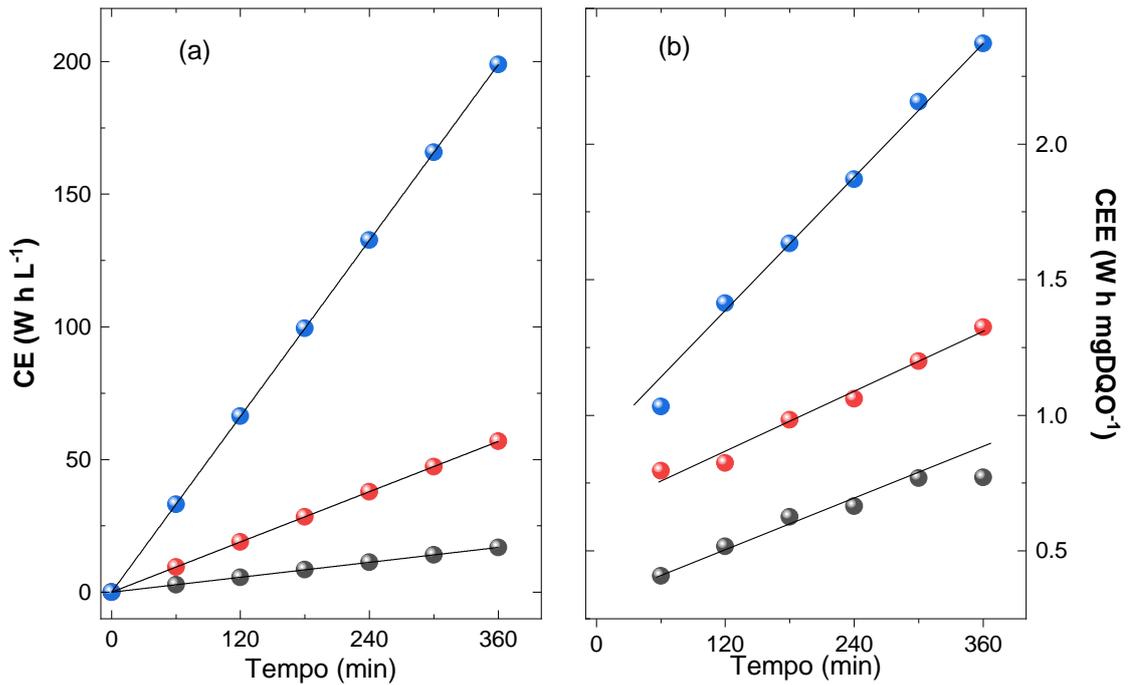


Figura 26 - Consumo energético (CE) em função do tempo de eletrooxidação; (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo de eletrooxidação. Usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, em diferentes densidades de corrente: (●) 10 (●) 20, (●) e 40 $mA\ cm^{-2}$ (Início: $DQO=83,9\ mg\ L^{-1}$, e $pH\ 6,85$). Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 26b** estão apresentados os valores de consumo energético específico, por mg de DQO, nota-se que em todas as densidades de corrente há um aumento no consumo energético específico, porém na densidade de corrente de 10 $mA\ cm^{-2}$ em 360 min há uma queda no consumo específico energético, que implica em uma economia energética para o processo.

A **Figura 27** mostra a descoloração do lixiviado simulado de baixa DQO ($83,9\ mg\ L^{-1}$), ao longo de todo o período de eletrooxidação utilizando 40 $mA\ cm^{-2}$. Durante o processo a solução sofre descoloração, até se tornar incolor após 5 horas.

A EO consegue a remoção de poluentes através da oxidação direta (transferência direta de elétrons para a superfície oxidante do ânodo) e oxidação indireta (através da geração de substâncias eletroativas). A oxidação direta e a oxidação indireta destruirão a morfologia e a estabilidade da maioria dos poluentes na solução eletrolítica, de modo a obter uma melhor remoção^{59,72,79}.

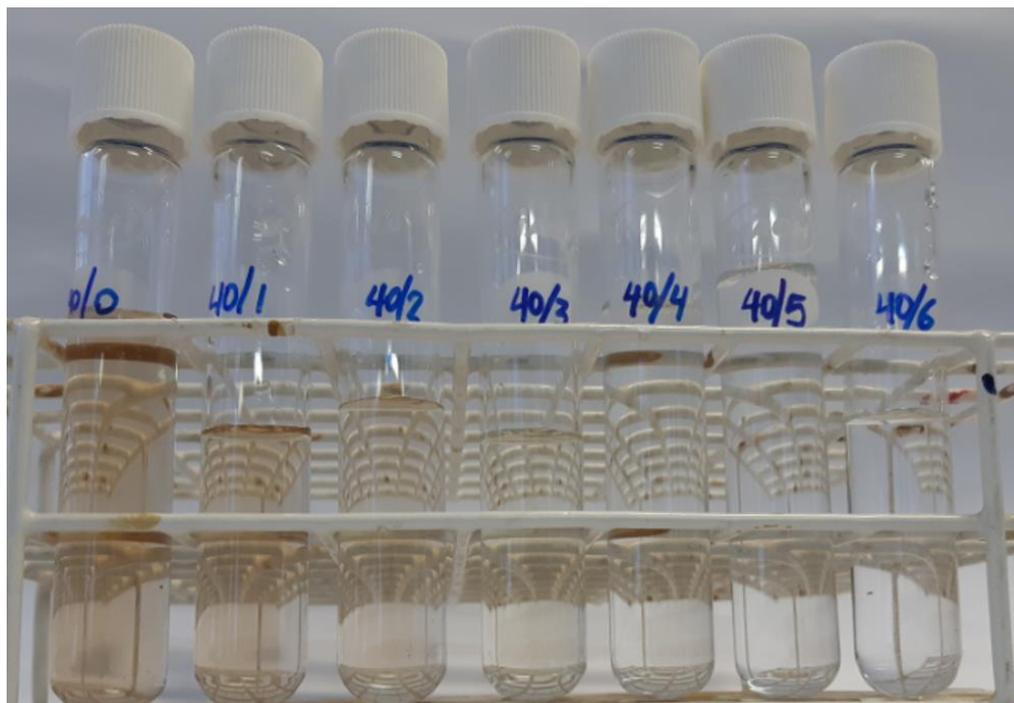


Figura 27 - Amostras coletadas durante a eletrooxidação com DSA® de Nora com 40 mA cm⁻² de 83,9 mg L⁻¹ de DQO de lixiviado simulado. Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÕES PARCIAIS

Pelos resultados obtidos nota-se que:

- O comportamento observado para a eletrooxidação, a medida que se aumenta a densidade de corrente aumenta-se a porcentagem de remoção de DQO.

- Tem-se a remoção total da DQO para efluentes de média DQO em 360 min, aplicando uma densidade de corrente de 80 mA cm⁻².

- Tem-se a remoção total da DQO para efluentes de baixa DQO em 360 min, aplicando uma densidade de corrente de 40 mA cm⁻².

- Nota-se ainda a formação de espuma ao longo da eletrooxidação para efluentes de média DQO.

- O consumo energético (CE) e o consumo energético específico (CEE), aumentam linearmente como tempo de eletrocoagulação

- Foi observado a mudança da coloração da solução de análise com descoloração total ao longo do tempo de eletrooxidação.

4.3. DEGRADAÇÃO DE LIXIVIADO SIMULADO POR FOTO-ELETROOXIDAÇÃO

Após os ensaios de eletrooxidação, foi analisada a influência da irradiação UV no processo de oxidação eletroquímica. Para esses ensaios foi utilizada uma câmara fechada para conter a radiação UV e uma célula do tipo filtro-prensa com uma janela de quartzo para passagem da radiação (seção 3.3.2). As eletrooxidações foto-assistidas, ou foto-eletrooxidação, das soluções simuladas com DQO inicial de 420 mg L^{-1} (solução com DQO médio) e pH 7,25, foram realizadas com ânodo de MOM, já descrito anteriormente, com duração de 8 horas, variando o valor da densidade de corrente aplicada.

Na **Figura 28** está representado o decaimento do valor da DQO com o tempo de duração do processo para as densidades de corrente aplicadas de 20, 40, 60 e 80 mA cm^{-2} . Para a densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} foi obtida remoção total da DQO em 360 min, enquanto que para a densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} a remoção total da DQO foi alcançada após 8 horas do tratamento (**Figura 28a**). Para os demais valores de densidade de corrente o processo se deu de forma mais lenta (como esperado) e em nenhuma das situações foi atingido um patamar de estabilização, sendo que após 8 horas de ensaio, ocorreram remoções de 66% e 93% de DQO quando da aplicação de densidades de corrente de 20 e 40 mA cm^{-2} , respectivamente. Esses resultados evidenciam que as remoções de DQO aumentam com a densidade de corrente aplicada, de acordo com o descrito na literatura⁷², e que aparentemente ocorre de melhorar a remoção com o efeito da radiação UV no processo quando comparadas as **Figuras 21 e 28**.

Para melhor visualização destes aparentes efeitos, foram comparadas as curvas correspondentes a 20 e 80 mA cm^{-2} (em 360 minutos) dos dois processos, eletroquímico e eletroquímico foto-assistido, entretanto, em função da carga elétrica aplicada no lugar do tempo de duração do processo. Assim, na **Figura 29** estão representadas as situações mencionadas de remoção de DQO em função da carga elétrica aplicada para cada um dos processos⁷³. Nota-se um decaimento exponencial da % de DQO para todas as densidades de corrente aplicadas. Indicando que com o aumento da densidade de corrente, também se tem o aumento na porcentagem de remoção da DQO.

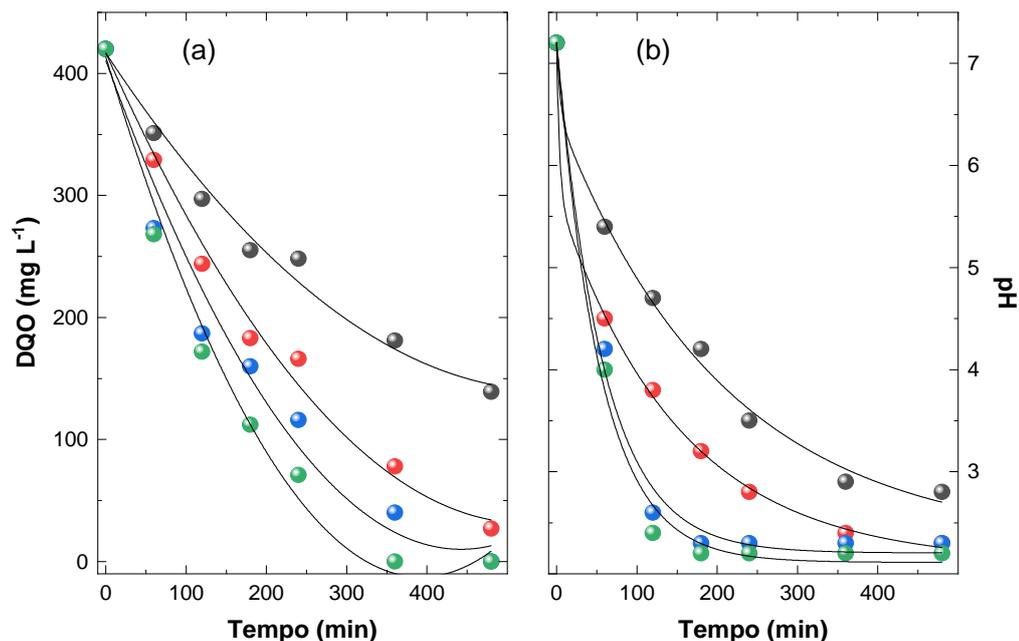


Figura 28 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de foto-eletrooxidação; (b) perfil de pH em função de tempo de foto-eletrooxidação. Usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) 20 (●) 40, (●) 60 e (●) 80 mA cm⁻² (Início: DQO=420 mg L⁻¹, e pH 7,25). Fonte: Autoria própria.

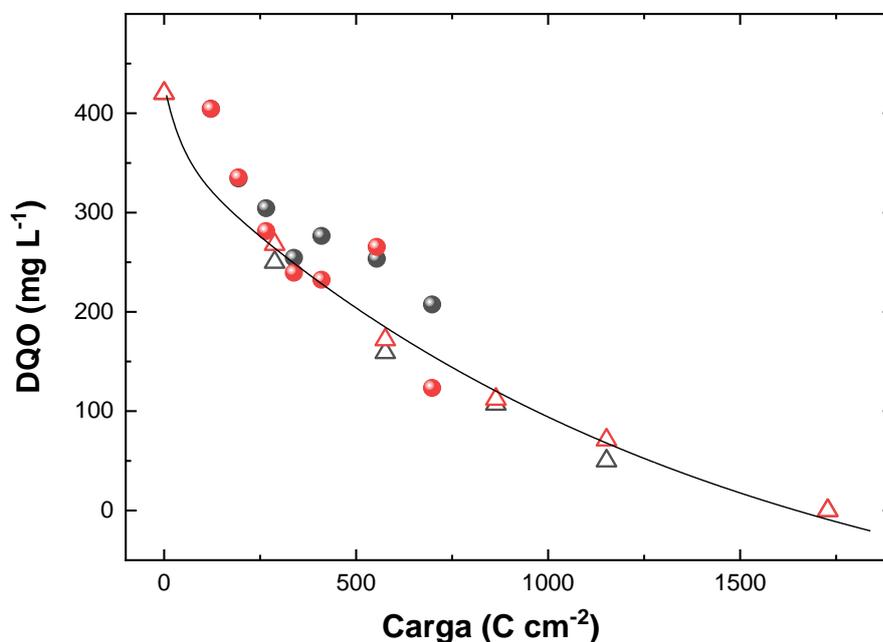


Figura 29 - Variação do DQO com a carga aplicada comparando o processo de eletrooxidação (pretos) com o de foto-eletrooxidação (vermelho), referentes aos valores de densidade de corrente 20 (esferas) e 80 (triângulos) mA cm⁻². Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 30a** estão apresentados o consumo energético (CE) para os diferentes valores de densidade de corrente utilizados, onde é possível observar que a energia consumida para remoção eletroquímica via eletrooxidação de um lixiviado simulado de 420 mg L^{-1} de pH 7,25 varia linearmente como tempo de FEO para todas as densidades de corrente estudadas. Na **Figura 30b** estão apresentados os gráficos de consumo de energia específico (CEE) em diferentes densidades de corrente. Já na corrente de 40 mA cm^{-2} este comportamento é notado nos tempos iniciais do experimento, até 180 min, após isto nota-se o aumento do CEE. Para as outras densidades de corrente nota-se um aumento linear do CEE ao longo de todo tempo do experimento. Com os resultados obtidos, e se comparando com os dados obtidos apenas na eletrooxidação pode-se dizer que a radiação UV tem uma contribuição significativa na remoção de DQO, que pode ser devido a ação fotocatalítica do TiO_2 do anodo.

As eficiências de densidade de corrente aplicada e as percentagens de remoção de DQO do processo foto-eletroquímico são apresentados na **Tabela 9**, onde pode ser observado que o aumento da remoção de DQO é proporcional ao aumento da corrente de 80 mA cm^{-2} , porém a porcentagem de remoção da DQO é apenas 36,19%. Por outro lado, na densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} a remoção foi total.

Com boa eficiência de corrente, evidenciando que nessas condições se tem economia de energia para a remoção total de DQO.

O anodo de DSA® de Nora tem uma mistura de óxidos metálicos na superfície correspondente a $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, a fotoirradiação do TiO_2 leva à formação de buracos positivos (h^+) na superfície do catalisador (banda de valência) e elétrons excitados (e^-) na banda de condução. A reação oxidativa do h^+ com água e a ação redutora do e^- com O_2 permitem a geração do íon radical hidroxila $\cdot\text{OH}$ e radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Este último produz então a formação do íon radical hidroperóxil (HO_2^{\cdot}) e subsequentemente H_2O_2 pela sua dimerização que por sua vez permite a geração de $\cdot\text{OH}$ pela sua fotólise. Assim contribuem a degradação de compostos orgânicos, diversos autores confirmaram esse efeito^{59,72,79,80}.

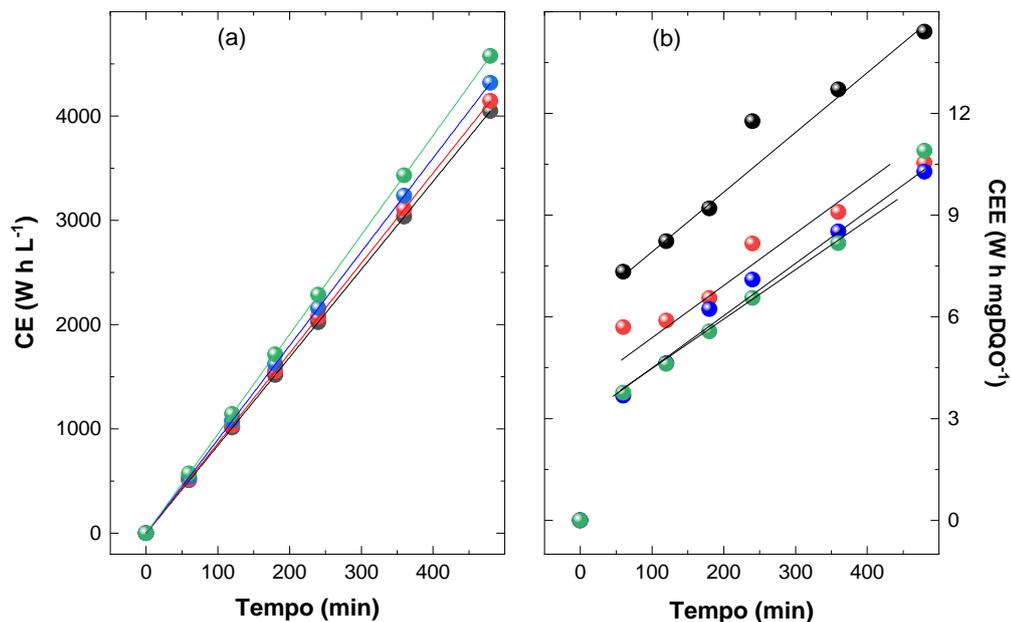


Figura 30 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo de foto-eletrooxidação; (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo de foto-eletrooxidação. Usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) 20 (●) 40, (●) 60 e (●) 80 mA cm² (Início: DQO 420 mg L⁻¹, pH 7,25). Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 - Eficiência de corrente aplicada para ensaios de 8 horas de foto-eletrooxidação de 420 mg L⁻¹ de lixiviado simulado

Tempo (min)	20 mA cm ⁻²		40 mA cm ⁻²		60 mA cm ⁻²		80 mA cm ⁻²	
	RDQO (%)	ECA (%)						
0	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00
60	16,4	3,90	21,6	5,15	35,0	8,32	36,1	8,60
120	29,2	3,48	41,9	4,98	55,4	6,59	59,0	7,02
180	39,2	3,11	56,4	4,47	61,9	4,90	73,3	5,81
240	40,9	2,43	60,4	3,59	72,3	4,30	83,1	4,94
360	56,9	2,25	81,4	3,23	90,4	3,58	100,0	3,96
480	66,9	1,99	93,5	2,78	100,0	2,97	100,0	2,97

No caso de solução com baixo DQO (valor inicial de 83,9 mg L⁻¹ e pH 6,85), a variação do DQO e do pH ao longo das foto-eletrooxidação (FEO) do lixiviado simulado é apresentada na **Figura 31**. Na **Figura 31a** é possível observar que a DQO decresce mais acentuadamente com o aumento da corrente, sendo que para um tempo de 360 min e densidade de corrente aplicada de 40 mA cm⁻², na presença de luz, a remoção de DQO atingiu os 100%. Para a densidade corrente de 10 e 20 mA cm⁻², a remoção foi de 29,3 e 67,8 %, respectivamente. Esses valores podem ser comparados com aqueles apresentados na **Tabela 10**, para os ensaios na ausência de luz que foram 26,1 e 51,13 % para as densidades de corrente de 10 e 20 mA cm⁻², respectivamente. Considerando que o ensaio na ausência de corrente elétrica (somente fotocatalítico) resultou em remoção de DQO de 11,7 % após 6 horas de irradiação, pode ser afirmado que houve melhora na associação da irradiação com o processo eletroquímico, sendo que para 20 mA cm⁻² o resultado indica sinergismo.

Na **Figura 31b** nota-se a variação do pH ao longo do tempo da FEO, para o sistema apenas com a luz irradiada o pH varia muito pouco ao longo do tempo, já para o sistema com a densidade de corrente aplicada ocorre queda nos valores de pH. Assim, é possível observar que para 40 mA cm⁻², a partir de 120 min, ocorre estabilização em pH 2,8, comportamento semelhante ao observado para 20 mA cm⁻², a partir de 240 min, em pH 4,8. Porém, no caso de 10 mA cm⁻² há um decréscimo linear do pH ao longo do tempo. Esse comportamento diferenciado a baixa densidade de corrente pode estar associado a menor quantidade de espécies oxidantes geradas no processo.

Como esperado, o aumento de corrente aplicada implica em uma maior remoção de DQO para os casos de eletrooxidação e foto-eletrooxidação^{48,73}. Isto porque, a degradação de compostos orgânicos ocorre majoritariamente pelas espécies de cloro ativo gerados *in-situ* (Cl₂, HClO, ClO⁻), pois teoricamente a concentração destas são proporcionais a corrente aplicada.

Como é possível notar em todas as densidades de corrente aplicadas há o decaimento do pH que sugere a formação de HClO. O efluente de baixa DQO estudado possui uma concentração considerável de íons cloretos (188 mg L⁻¹ de Cl⁻), que pode contribuir na oxidação de compostos orgânicos presentes no efluente⁷³.

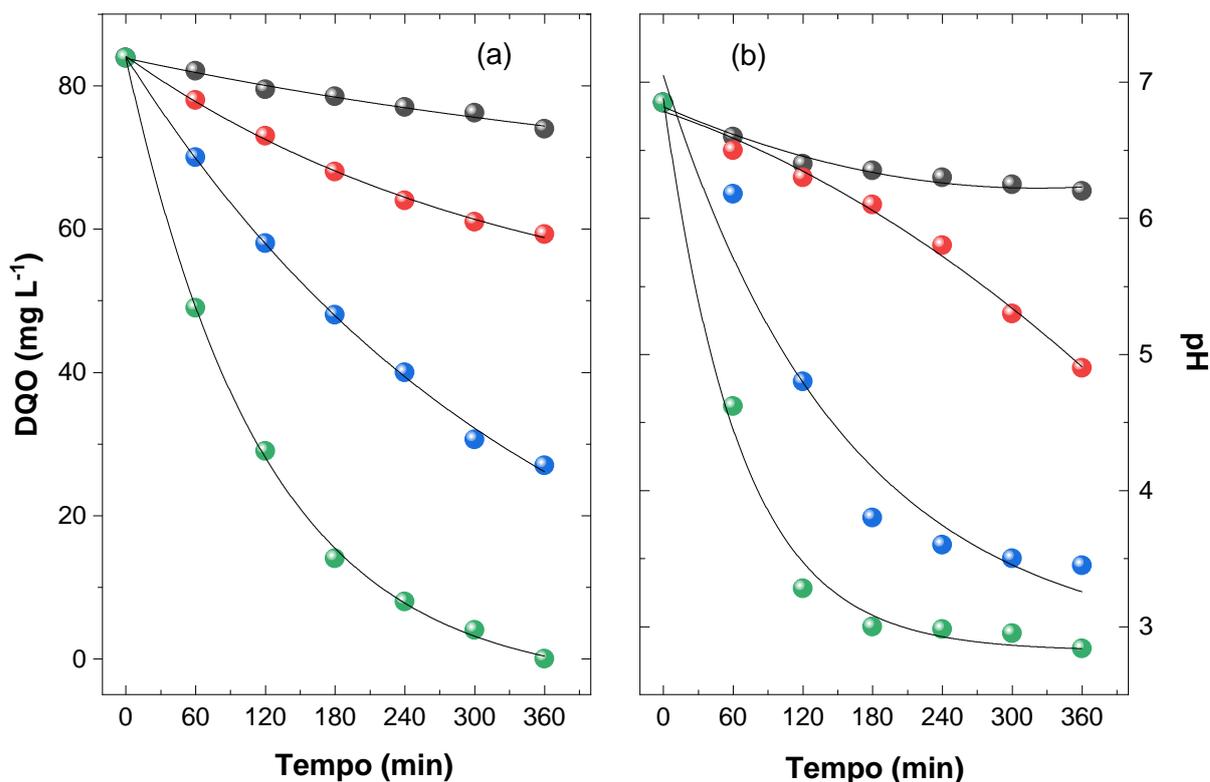


Figura 31 - (a) Decaimento exponencial da DQO em função do tempo de fotoeletrooxidação; (b) perfil de pH em função de tempo de fotoeletrooxidação. Usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) somente foto, (●) 10, (●) 20 e (●) 40 $mA\ cm^{-2}$ (Início: $DQO=83,9\ mg\ L^{-1}$, e $pH\ 6,85$). Fonte: Autoria própria.

A oxidação com o eletrodo de mistura de óxidos metálicos ocorre de forma indireta, onde os radicais baseados em cloro eletrogerados podem degradar poluentes orgânicos no seio da solução. Dentre essas espécies é formado o ácido hipocloroso, um ácido fraco que se dissocia em solução aquosa, dependendo da temperatura e do nível de pH^{72-74,78}. Como citado anteriormente, dentre as diferentes espécies de cloro aquoso, o ácido hipocloroso é a principal forma reativa presente no sistema na faixa de pH registrado 3-7, e com o aumento de densidade de corrente são geradas quantidades maiores dessa espécie e, conseqüentemente, ocorre maior degradação dos compostos orgânicos em solução.

Na **Figura 32a** estão apresentados os valores de energia consumidas para fotoeletrooxidar o efluente de baixa DQO ($83,9\ mg\ L^{-1}$, $pH\ 6,85$), onde é observado um

aumento linear do CE ao longo do tempo de FEO, nas diferentes densidades de corrente estudadas.

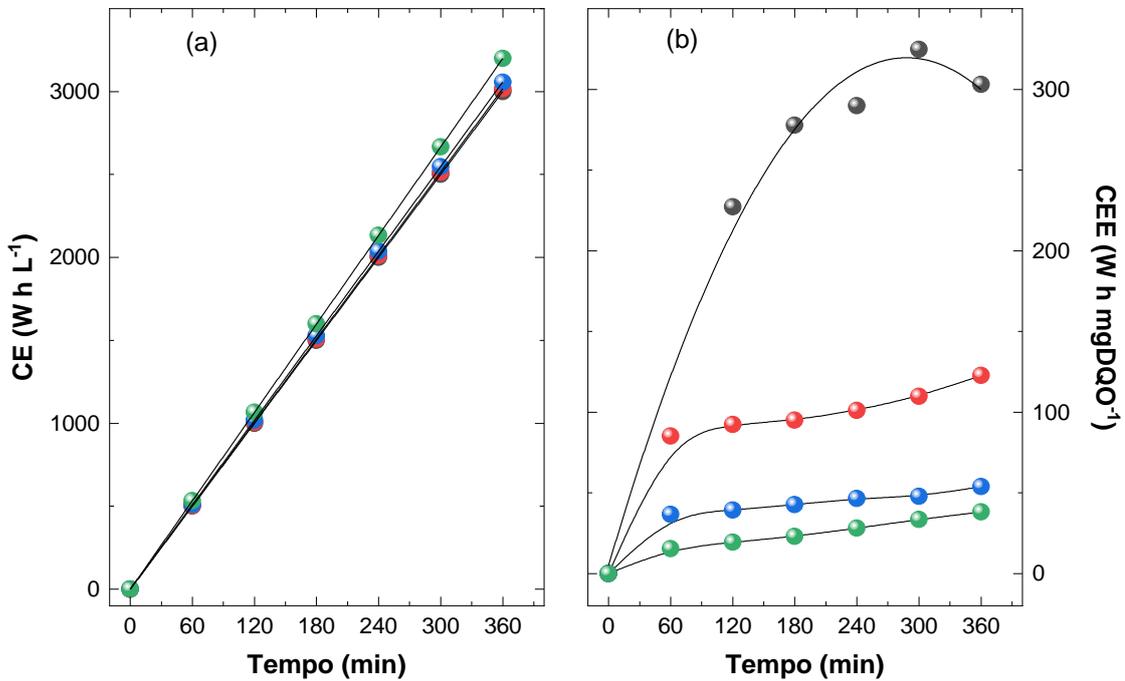


Figura 32 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo de foto-eletrooxidação; (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo de foto-eletrooxidação. Usando ânodo comercial de $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) somente foto, (●) 10, (●) 20 e (●) 40 mA cm⁻² (Início: DQO=83,9 mg L⁻¹, e pH 6,85). Fonte: Autoria própria.

Na **Figura 32b** pode ser observado que na ausência de radiação UV há um crescimento de CEE com tendência a atingir um máximo a partir de 250 min de duração do experimento. A aplicação de diferentes valores de densidade de corrente os valores de CEE diminuem com o aumento da densidade de corrente.

Na **Tabela 10** é possível observar que a porcentagem de remoção de DQO para a eletrooxidação aumenta com o aumento de densidade de corrente no processo foto-eletroquímico. Adicionalmente, a eficiência de corrente aplicada diminui ao longo do tempo para todos os casos estudados, no tempo de 360 min para a densidade de corrente de 40 mA cm⁻² é observado a remoção total da DQO.

Tabela 10 - Eficiência de corrente aplicada para 6 horas de foto-eletrooxidação de 83,9 mg L⁻¹ de lixiviado simulado

Tempo (min)	10 mA cm ⁻²		20 mA cm ⁻²		40 mA cm ⁻²	
	RDQO (%)	ECA (%)	RDQO (%)	ECA (%)	RDQO (%)	ECA (%)
0	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00
60	7,0	0,67	16,5	0,79	41,6	0,99
120	12,9	0,62	30,8	0,73	65,4	0,78
180	18,9	0,60	42,7	0,68	83,3	0,66
240	23,7	0,56	52,3	0,62	90,4	0,54
300	27,2	0,52	63,5	0,60	95,2	0,45
360	29,3	0,46	67,8	0,54	100,0	0,40

CONCLUSÕES PARCIAIS

Pelos resultados obtidos pode-se observar que:

- - A medida que se aumenta a densidade de corrente têm-se o aumento da remoção da DQO, tanto para efluentes de baixa DQO quanto para os efluentes de média DQO.
- -Para efluentes de baixa DQO em 60min com o processo de EO observou-se uma remoção de 38,2 % da DQO com um ECA de 0,91 %. Já no processo de FEO o mesmo tipo de efluente apresentou em 60 min uma remoção de 41,6 % da DQO com um ECA de 0,99 %
- -A porcentagem de remoção da DQO aumenta com a irradiação de Luz, ao longo do tempo de foto-eletrooxidação, evidenciando que a luz tem uma contribuição significativa na remoção da DQO, principalmente em efluentes com baixa DQO.
- - Para o efluente de média DQO com densidade de corrente de 40mA cm⁻² em 360 min há a remoção total da DQO.

- - Para o efluente de média DQO com densidade de corrente de 80mA cm^{-2} em 360 min há a remoção total da DQO.

4.4. DEGRADAÇÃO DE LIXIVIADO SIMULADO POR SISTEMA SEQUENCIAL DE ELETROCOAGULAÇÃO / ELETROOXIDAÇÃO, E ELETROCOAGULAÇÃO / FOTO-ELETROOXIDAÇÃO

Após os estudos de eletrocoagulação, eletrooxidação, e foto-eletrooxidação, foram realizados a combinação dos processos visando uma proposta eletroquímica para problemas reais.

4.4.1. ELETROCOAGULAÇÃO E ELETROOXIDAÇÃO

Os estudos foram iniciados pela combinação dos processos de eletrocoagulação sequencialmente com a eletrooxidação, sendo que na primeira etapa foi utilizado o lixiviado simulado de média DQO (420 mg L^{-1}) com pH 7,25, em um tempo de 60 min de eletrocoagulação utilizando um anodo de alumínio, tendo em vista os estudos anteriores nos quais foram observados os parâmetros para maior eficiência energética. Ao final desta etapa foi medida a DQO que foi de 335 mg L^{-1} , ou seja, a eletrocoagulação removeu aproximadamente 85 mg L^{-1} de DQO. Após esta primeira etapa, o efluente foi filtrado, para remoção de precipitados, coagulados, partículas suspensas, e lodo, e submetido a eletrooxidação (etapa 2). Na sequência, o efluente de DQO 335 mg L^{-1} e pH 7,9 foi submetido a eletrooxidação com ânodo de $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$, por 24 horas a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} , valor deste estabelecido anteriormente como o melhor valor de densidade de corrente.

A **Figura 33** ilustra a variação da DQO para o tempo de eletrocoagulação, destacado em verde, combinado com a eletrooxidação em um período de 24h. Pode ser observado que em 60 minutos de eletrocoagulação ocorre 20,2% de remoção de DQO, atingindo o valor de 335 mg L^{-1} , a pH 7,9. No trecho do gráfico correspondente a eletrooxidação é possível observar o decaimento exponencial da DQO ao longo do tempo de eletrooxidação, que no tempo de 1080 min (18h) há uma tendência a estabilização da remoção de DQO e, que em 24h há remoção total da DQO. Na **Figura 34** é ilustrada a variação do pH nos processos combinados, sendo possível observar o aumento do pH na eletrocoagulação, destacado em verde, atingindo o valor de 7,9.

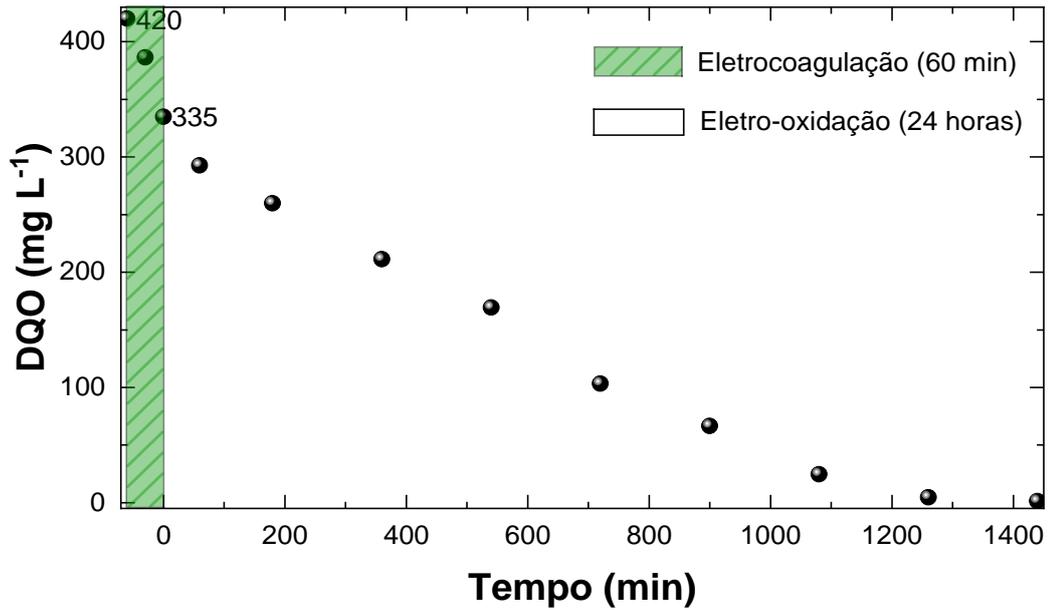


Figura 33 - Decaimento da DQO em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 420 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH } 7,25$) por 60 minutos seguido de eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, com 20 mA cm^{-2} , (Início: $\text{DQO} = 335 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH } 7,8$) por 24 horas. Fonte: Autoria própria.

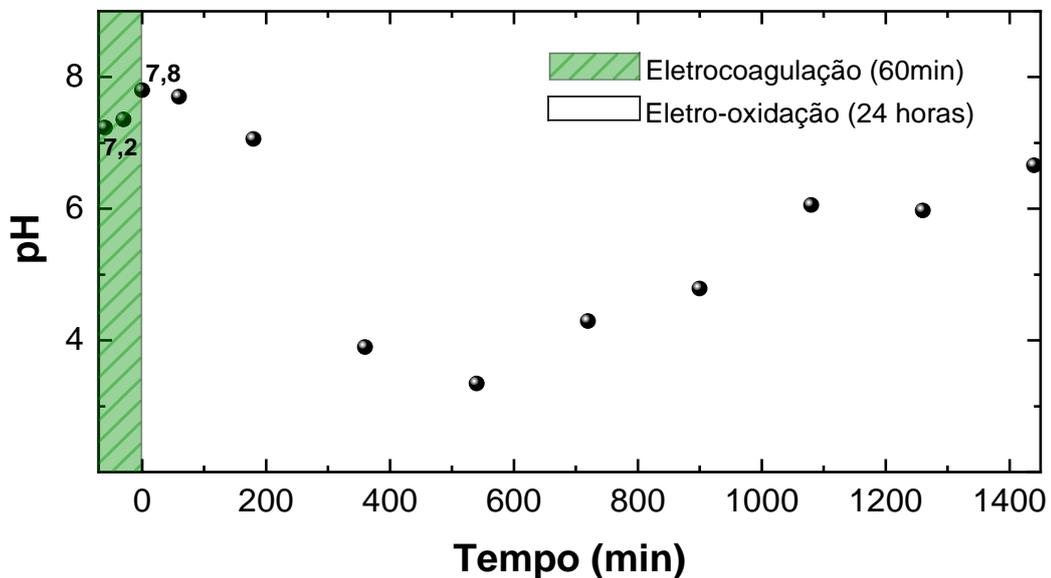


Figura 34 - Perfil de pH em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 420 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH } 7,25$) por 60 minutos seguido de eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, com 20 mA cm^{-2} , (Início: $\text{DQO} = 335 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH } 7,8$) por 24 horas. Fonte: Autoria própria.

No trecho correspondente a eletrooxidação é possível observar a queda do pH até o tempo de 540 min (9 h) e, após esse período, ocorre o aumento deste até o final do processo (24 h). Esse comportamento pode ser devido a formação dos radicais cloro no início da eletrooxidação até os 540 min, e após este tempo este radical é consumido ou convertido em outros produtos de degradação.

A **Figura 35a** mostra o consumo energético na eletrocoagulação, a partir do efluente de 420 mg L⁻¹ de DQO (pH 7,25) pelo período de 60 minutos, atingindo 335 mg L⁻¹ de DQO e pH 7,8), seguida de filtração simples e de eletrooxidação 24 horas. Pode ser observado o aumento no consumo energético correspondente ao período de eletrocoagulação, e ainda é possível observar que o consumo energético aumenta linearmente com o tempo de eletrooxidação. A energia consumida para o processo combinado sequencial: ao eletrocoagular os 420 mg L⁻¹ segue uma tendência proporcionalmente ao tempo realizado até atingir 2,82 W h L⁻¹. A **Figura 35b** mostra o consumo energético específico para os mesmos processos, sendo que na eletrocoagulação há o aumento do CEE, enquanto que na eletrooxidação o comportamento é de um aumento do CEE até 540 min (9 h), estabilização até 960 min (16 h), seguido de aumento até o final do tempo do experimento, atingindo 0,50 W h mgDQO⁻¹.

A **Figura 36** mostra os resultados obtidos na remoção de DQO mediante o tratamento combinado sequencial: eletrocoagulação com ânodo de alumínio por 60 minutos com 20 mA cm⁻² de densidade de corrente. É possível notar a mudança de coloração em todo processo, sendo que após a eletrocoagulação se tem uma solução incolor, nota-se ainda que com uma hora de eletrooxidação a solução de análise volta a apresentar uma coloração amarelada, e a partir de 9 h de eletrooxidação não se nota cor na solução de análise. A coloração amarelada após a eletrooxidação pode ser devido a formação de compostos organoclorados.

De acordo com os resultados apresentados ao longo de todo o trabalho, foi possível estabelecer que a remoção da DQO nos casos especificados apresenta boa eficiência. De forma geral, a eficiência na remoção aumenta muito com os processos combinados sendo que na etapa de eletrocoagulação, os flóculos e coágulos escuros, relacionados aos compostos de maior peso molecular como os ácidos húmicos, são removidos proporcionando a descoloração da solução, enquanto na etapa seguinte de eletrooxidação, o restante do material orgânico é removido.

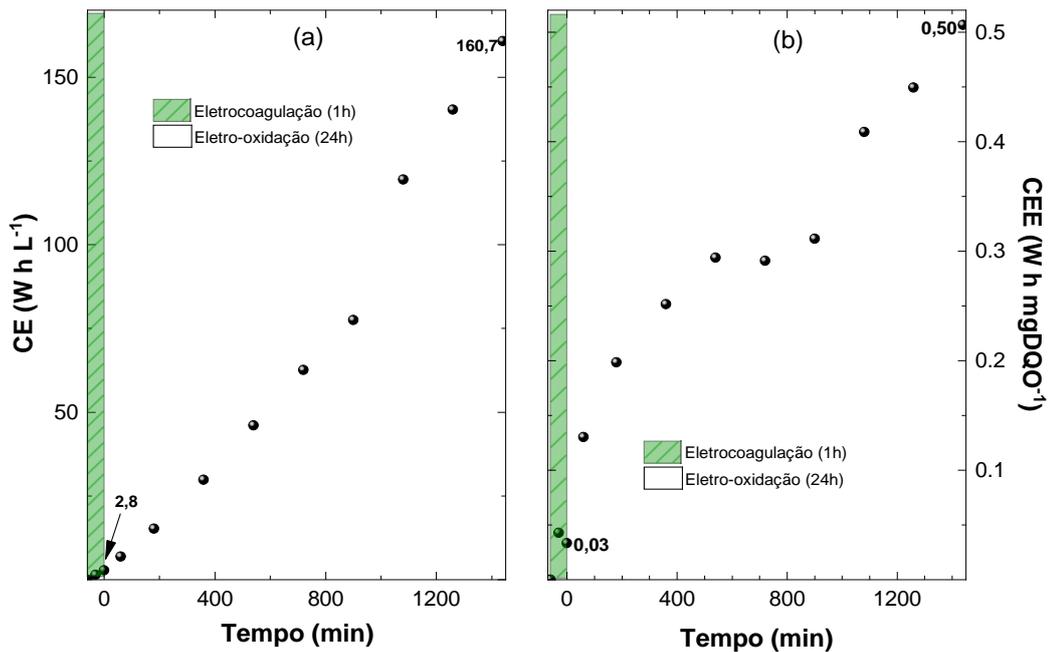


Figura 35 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo e (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 420 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} 7,25$) por 60 minutos seguido de eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, com 20 mA cm^{-2} , (Início: $\text{DQO} = 335 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} 7,8$) por 24 horas. Fonte: Autoria própria.

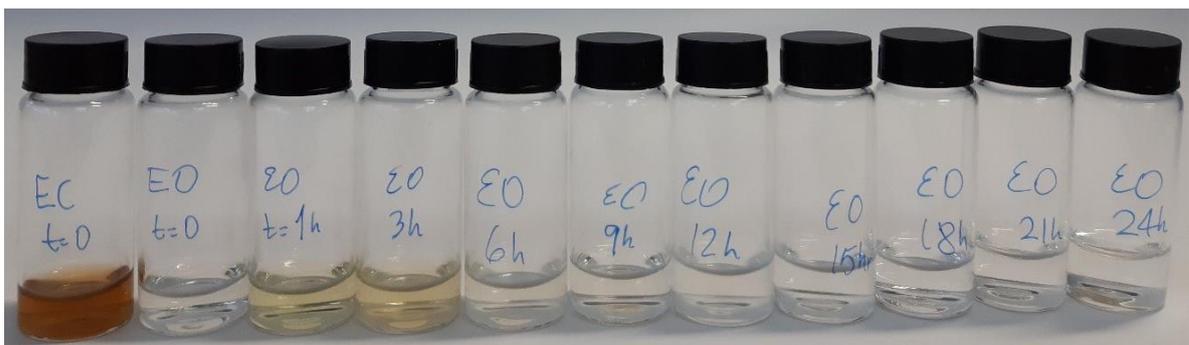


Figura 36 - Resultados obtidos em 1 hora de eletrocoagulação e depois 24 horas de eletrooxidação: 20 mA cm^{-2} de lixiviado de 420 mg L^{-1} . Fonte: Autoria própria.

Após os experimentos com média DQO, foram realizados experimentos com soluções de baixa DQO, visando verificar um possível decréscimo de consumo energético no uso dos processos sequenciais de eletrocoagulação e eletrooxidação, e também, o de eletrocoagulação em sequência com a foto-eletrooxidação. Para

tanto, foi utilizada uma solução com DQO de $83,9 \text{ mg L}^{-1}$, a qual foi submetida a eletrocoagulação por 15 minutos a 20 mA cm^{-2} , seguida de filtragem para remoção do lodo, precipitados, particulados e coagulados, para então realizar o processo de eletrooxidação com a solução resultante, com diferentes densidades de corrente e por um período de 360 min.

A **Figura 37** ilustra os processos combinados de eletrocoagulação e eletrooxidação em função do tempo, na qual é possível observar que na primeira etapa do processo sequencial ocorreu uma remoção de DQO de $\cong 59\%$ ao longo de 15 min, destacado em verde, restando na solução $49,7 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO. É também possível observar que na etapa seguinte, de eletrooxidação, a remoção aumenta proporcionalmente ao aumento de densidade de corrente, sendo que na densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} , ao longo de 360 min, a remoção total da DQO, sendo considerada a de maior eficiência.

Na **Figura 38** é ilustrada a variação do valor de pH durante o processo sequencial, sendo possível observar que durante a eletrocoagulação ocorre um aumento de para pH 7,55. Quando a eletrooxidação é iniciada, ocorre queda no valor de pH para as densidades todas as densidades de corrente, sendo mais acentuada à medida que a densidade de corrente é aumentada.

Os resultados dos percentuais de remoção de DQO (% RDQO) e as eficiências de corrente aplicada (ECA) dos processos combinados sequenciais, eletrocoagulação e eletrooxidação, são apresentados na **Tabela 11**.

Pelos valores tabelados pode ser constatado que a remoção de DQO por eletrooxidação aumenta com o aumento da densidade de corrente, sendo que a eficiência de corrente aplicada decresce com o tempo de duração do processo. A aplicação de 15 minutos de eletrocoagulação na solução de $83,9 \text{ mg L}^{-1}$ de DQO (pH 6,85) antes da eletrooxidação acarreta em diminuição no tempo de eletrooxidação, e, como consequência, o custo do ponto de vista energético é menor.

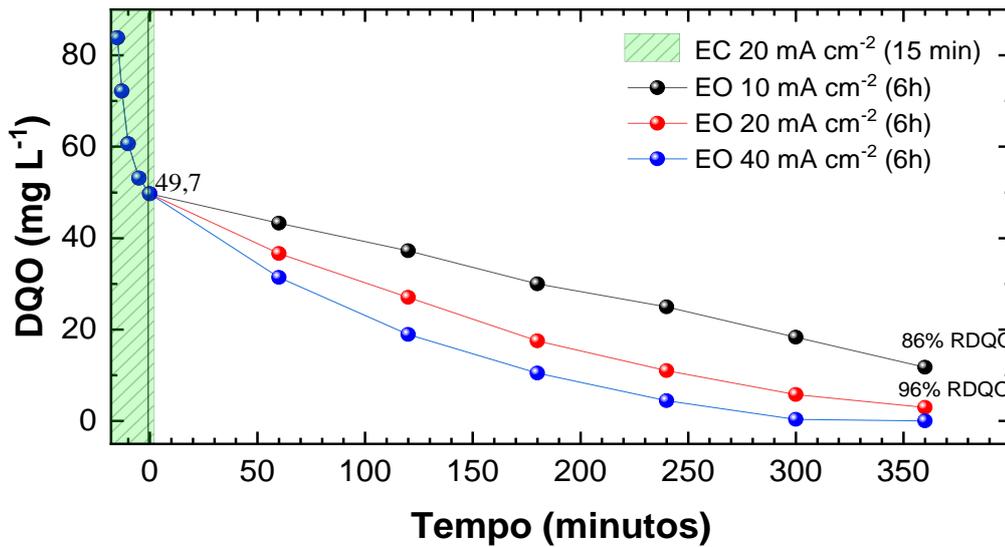


Figura 37 - Decaimento da DQO em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 83,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH } 6,85$) por 15 minutos seguido de eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, em diferentes densidades de corrente: (●) 10 (●) 20, (●) e 40 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO}=49,7 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH } 7,55$) por 6 horas. Fonte: Autoria própria.

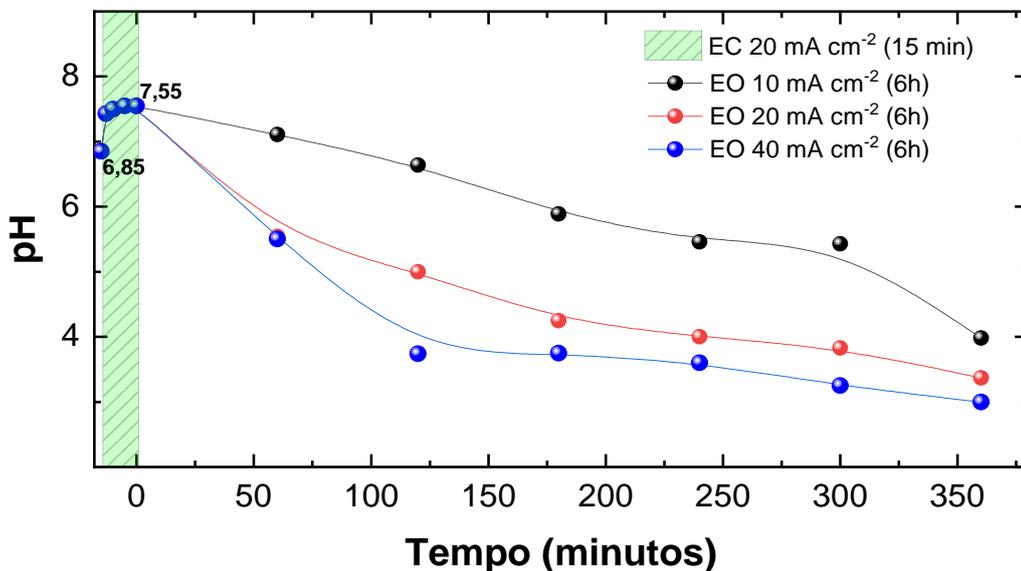


Figura 38 - Variação de pH em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 83,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH } 6,85$) por 15 minutos seguido de eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, em diferentes densidades de corrente: (●) 10 (●) 20, (●) e 40 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO}=49,7 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH } 7,55$) por 6 horas. Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 - Eficiência de corrente aplicada para 6 horas de eletrooxidação de 49,7 mg L⁻¹ de DQO de lixiviado simulado.

Tempo (min)	10 mA cm ⁻²		20 mA cm ⁻²		40 mA cm ⁻²	
	RDQO (%)	ECA (%)	RDQO (%)	ECA (%)	RDQO (%)	ECA (%)
0	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00
60	13,0	0,74	26,3	0,74	36,8	0,52
120	25,1	0,71	45,4	0,64	61,9	0,44
180	39,6	0,74	64,7	0,61	79,0	0,37
240	49,9	0,70	77,8	0,55	91,1	0,32
300	63,1	0,71	88,3	0,50	99,4	0,28
360	77,0	0,72	94,1	0,44	100,0	0,23

Na **Figura 39**, estão apresentados os consumos energéticos (CE), **Figura 39a**, e o consumo energético específico (CEE), **Figura 39b**, em diferentes densidades de corrente. A energia consumida para o processo combinado sequencial: eletrocoagular os 83,9 mg L⁻¹ e pH_i 6,85 com 20 mA cm⁻² por 15 minutos até 2,89 W h L⁻¹, **Figura 39a**, e depois na eletrooxidação por 6 horas tem uma tendência de aumento proporcional dependendo com o aumento das densidades de corrente. Na **Figura 39b** corresponde ao CEE, onde para os primeiros 15 minutos de eletrocoagulação de 83,9 mg L⁻¹ e pH 6,85, correspondem a 0,084 W h mgDQO⁻¹, e depois na eletrooxidação por 6 horas tem uma tendência de aumento proporcional dependendo com o aumento das densidades de corrente.

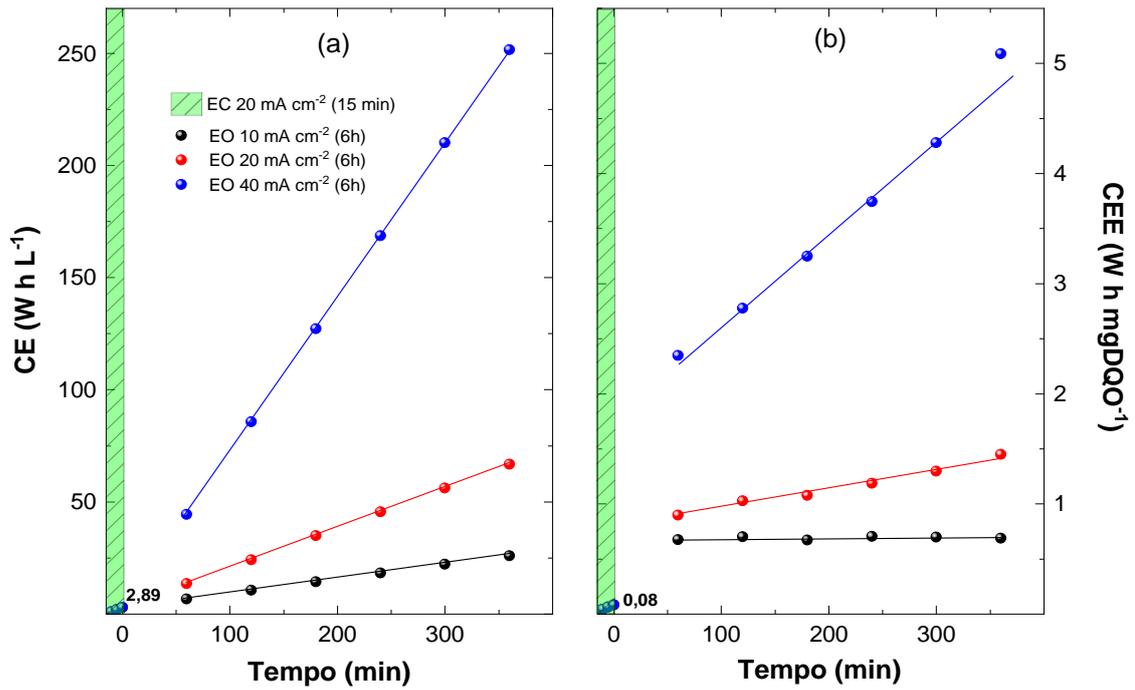


Figura 39 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo e (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm⁻² (Início: DQO = 83,9 mg L⁻¹ e pH 6,85) por 15 minutos seguido de eletrooxidação, usando ânodo comercial de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, em diferentes densidades de corrente: (●) 10 (●) 20, (●) e 40 mA cm⁻² (Início: DQO=49,7 mg L⁻¹, e pH 7,55) por 6 horas. Fonte: Autoria própria.

4.4.2. ELETROCOAGULAÇÃO E FOTO-ELETROOXIDAÇÃO

Após o estudo de eletrocoagulação combinado com a eletrooxidação, foi realizado o estudo da eletrocoagulação combinado com a foto-eletrooxidação para o efluente de baixa DQO ($83,9 \text{ mg L}^{-1}$). Na eletrocoagulação, **Figura 40**, foi obtida uma remoção de 49,7 % ao longo de 15 min, destacado em verde, restando em uma solução com DQO de $49,7 \text{ mg L}^{-1}$, que foi submetido a filtração para remoção partículas em suspensão e dos precipitados, e após a filtração a solução foi submetida a foto-eletrooxidação. Como esperado, a remoção da DQO pela foto-eletrooxidação (FEO) como segunda etapa, **Figura 40**, segue a mesma tendência que quando aplicado o processo EO sozinho, ou seja, nota-se a diminuição da DQO ao longo do tempo de FEO, e a remoção aumenta proporcionalmente ao aumento da densidade de corrente. Quando analisamos apenas a incidência da luz UV nota-se a remoção de 51% da DQO em um tempo de 360 min. Já quando se aplica diferentes densidades de corrente essa porcentagem de remoção é aumentada. Na densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} se tem a remoção da DQO em 240 min. Para a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a remoção total ocorre em 300 min. E para a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} a remoção total ocorre em 360 min. Evidenciando que a irradiação UV tem uma contribuição significativa no processo de remoção da DQO.

Na **Figura 41** estão apresentados os gráficos de pH ao longo do tempo dos processos combinados, 15 min de eletrocoagulação, seguido de 360 min de foto-eletrooxidação com aplicação de diferentes densidades de corrente. Na **Figura 41** a eletrocoagulação, destacado em verde, nota-se o aumento para pH 7,55, já quando analisamos a segunda etapa do processo observamos que para as análises apenas com a irradiação UV tem um decaimento linear do pH ao longo do tempo, já quando aplicamos uma densidade de corrente este comportamento muda. Para as densidades de corrente de 20 e 40 mA cm^{-2} nota-se um decaimento exponencial, já para a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} nota-se um decaimento pequeno até 180 min e após este tempo o decaimento do pH é mais acentuado.

Desta forma quando é utilizado o processo FEO com a radiação UV associada a eletrooxidação, há um aumento na remoção da DQO. E a medida que se aumenta a densidade de corrente também se aumenta a remoção de DQO.

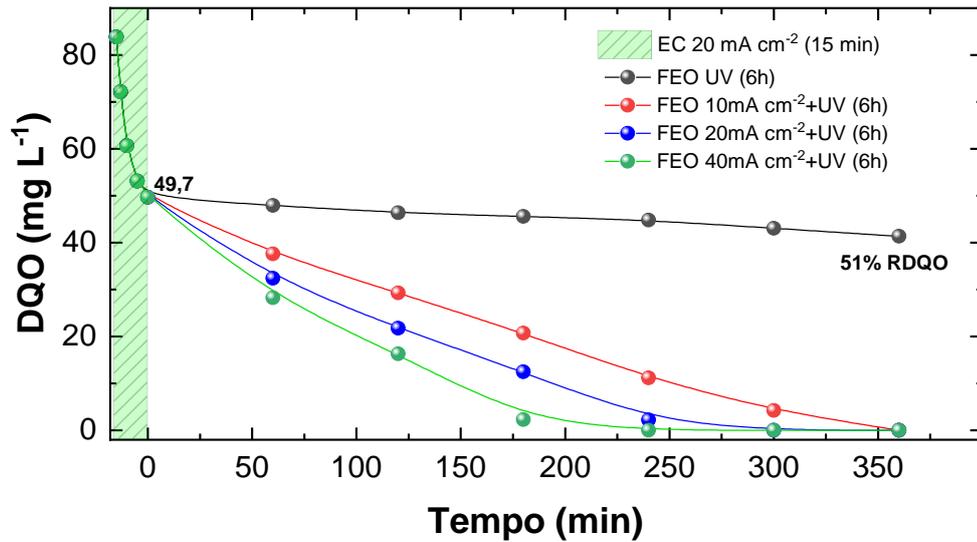


Figura 40 - Decaimento da DQO em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 83,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} 6,85$) por 15 minutos seguido de foto-eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) somente foto, (●) 10, (●) 20 e (●) 40 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO}=49,7 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH} 7,55$) por 6 horas. Fonte: Autoria própria.

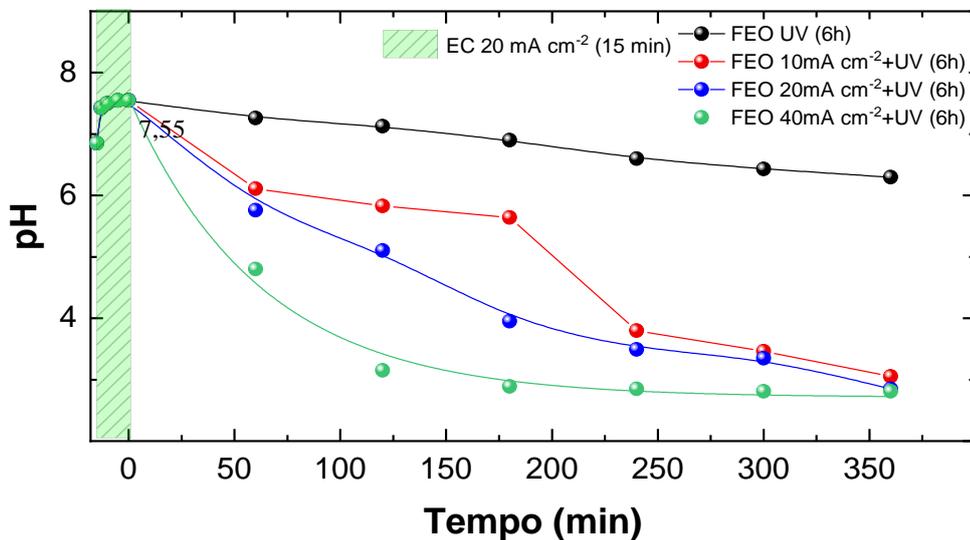


Figura 41 - Variação de pH em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 83,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} 6,85$) por 15 minutos seguido de foto-eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) somente foto, (●) 10, (●) 20 e (●) 40 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO}=49,7 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH} 7,55$) por 6 horas. Fonte: Autoria própria.

Esses resultados indicam que a fotocatalise é mais importante nas fases finais do tratamento, quando a maior parte da carga orgânica do efluente já foi removida. Além disso os experimentos seguem a tendência de decaimento de DQO dos sistemas controlados por reações eletroquímicas como já foi reportado na literatura⁷⁹.

De acordo com os resultados apresentados ao longo de toda a tese é possível afirmar que com os valores obtidos é possível a remoção da DQO com uma boa eficiência, tanto para o efluente de baixa DQO como o de média DQO. A eficiência na remoção aumenta muito com os processos combinados. Na primeira etapa de eletrocoagulação, os floculo e coágulos escuros foram dos compostos de maior peso molecular como os ácidos húmicos, e a descoloração da solução, já na etapa 2 de foto-eletrooxidação o processo é eficiente para degradar todo material orgânico presente na solução, em um período menor do que o da eletrooxidação sem a irradiação UV.

Durante a eletrocoagulação nota-se ainda a evolução do gás hidrogênio, que influencia a transferência de massa entre os poluentes e coagulantes, e aumenta a taxa de colisão que leva à formação de flocos. Na etapa de foto-eletrooxidação o processo se encarrega de degradar todo material orgânico presente na solução. Esse processo é facilitado pela presença do HOCl, espécie dominante na faixa de pH 3 – 7,5, que possui maior potencial redox em comparação ao cloro e hipoclorito. Quando a densidade de corrente é aumentada nota-se o aumento da DQO, que é justificado pelo fato de que maiores densidades de corrente formam espécies de cloro mais reativas conforme apresentado nas equações 4 e 6. Os resultados obtidos para foto-eletrooxidação corroboram com os dados da literatura^{59,79–83}.

Os resultados das %RDQO e as eficiências de corrente aplicada dos processos combinados sequenciais: eletrocoagulação de depois foto-eletrooxidação e apresentados na **Tabela 12**. É possível observar a porcentagem de remoção de DQO para a foto-eletrooxidação com eletrodos de DSA[®] de Nora foto-assistidos com radiação UV aumentam com o aumento de densidade de corrente e a eficiência de corrente aplicada decai ao longo do tempo.

Tabela 12 - Eficiência de corrente aplicada para 6 horas de foto-eletrooxidação de 49,7 mg L⁻¹ de DQO de lixiviado simulado

Tempo (min)	10 mA cm ⁻²		20 mA cm ⁻²		40 mA cm ⁻²	
	RDQO (%)	ECA (%)	RDQO (%)	ECA (%)	RDQO (%)	ECA (%)
0	0,0	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00
60	24,3	1,37	34,8	0,98	43,2	0,61
120	41,0	1,15	56,3	0,79	67,2	0,47
180	58,3	1,09	74,8	0,70	95,3	0,45
240	77,6	1,09	95,5	0,67	100,0	0,35
300	91,5	1,03	100,0	0,56	100,0	0,28
360	100,0	0,94	100,0	0,47	100,0	0,23

Na **Figura 42**, estão apresentados os consumos energéticos (CE.), **Figura 42a**, e o consumo energético específico (CEE), **Figura 42b**, em diferentes densidades de corrente. A energia consumida para o processo combinado sequencial: eletrocoagular os 83,9 mg L⁻¹ e pH_i 6,85 com 20 mA cm⁻² por 15 minutos até 2,89 W h L⁻¹, **Figura 42a**, e depois na foto-eletrooxidação por 6 horas tem uma tendência de aumento proporcional dependendo com o aumento das densidades de corrente. Na **Figura 42b** corresponde ao CEE, onde para os primeiros 15 minutos de eletrocoagulação de 83,9 mg L⁻¹ e pH 6,85, correspondem a 0,084 W h mgDQO⁻¹, e depois na foto-eletrooxidação por 6 horas tem uma tendência de aumento proporcional dependendo com o aumento das densidades de corrente.

Uma análise de consumo energético para comparação entre esses processos combinados eletrocoagulação-seguido de eletrooxidação e eletrocoagulação seguido de foto-eletrooxidação, estão apresentados na **Figura 43**, na qual foi construído um gráfico de tempo dividido pelo consumo energético em função das diferentes densidades de corrente aplicadas.

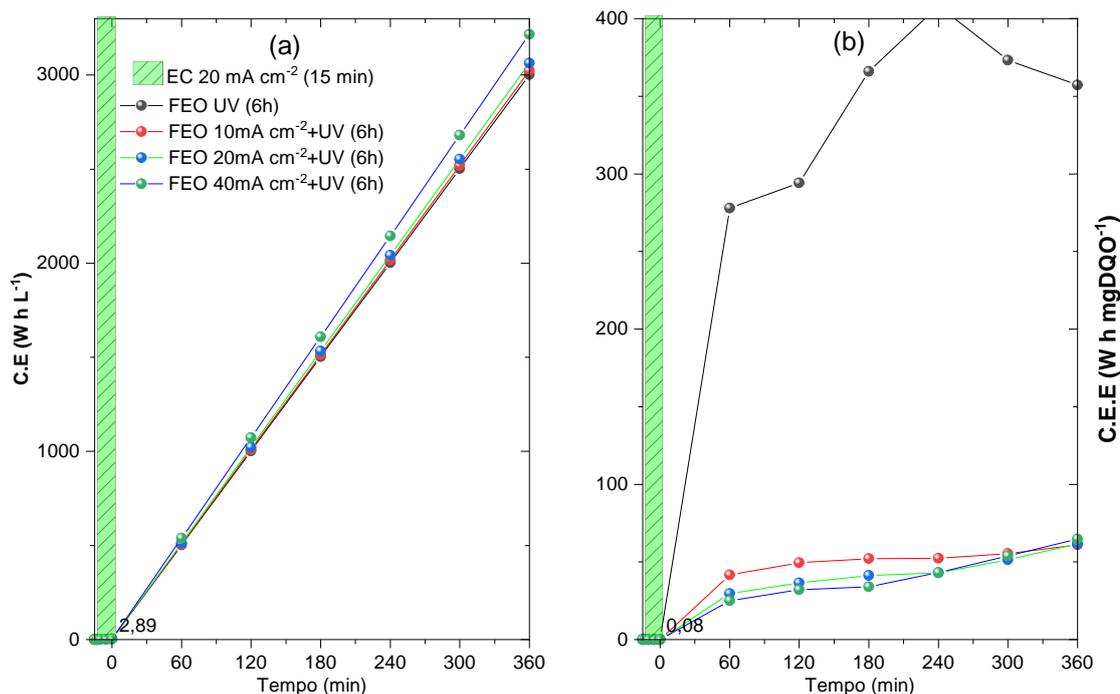


Figura 42 - (a) Consumo energético (CE) em função do tempo e (b) Consumo energético específico (CEE) em função do tempo. Processo acoplado de eletrocoagulação, usando eletrodos de alumínio, com 20 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 83,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} 6,85$) por 15 minutos seguido de foto-eletrooxidação, usando ânodo comercial de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ com assistência de radiação UV no ânodo, em diferentes densidades de corrente: (●) somente foto, (●) 10, (●) 20 e (●) 40 mA cm^{-2} (Início: $\text{DQO} = 49,7 \text{ mg L}^{-1}$, e $\text{pH} 7,55$) por 6 horas. Fonte: Autoria própria.

É possível observar que para remover os primeiros 40,7% de DQO do lixiviado simulado ($83,9 \text{ mg L}^{-1}$), no processo de eletrocoagulação, foram gastos $2,9 \text{ W h L}^{-1}$ com uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} em um tempo de 15 min. Já no processo de eletrooxidação com a mesma densidade corrente houve um gasto energético de $36,3 \text{ W h L}^{-1}$ em 226 minutos. E na foto-eletrooxidação com 20 mA cm^{-2} houve um gasto energético de 1440 W h L^{-1} e 170 minutos.

Nesse caso, fica claro que o processo foto-assistido, apesar de mais rápido, exige uma quantidade muito maior de energia devido a alimentação da lâmpada UV. Por outro lado, a aplicação do processo de eletrocoagulação representa uma etapa bastante rápida com consumo muito baixo de energia. Assim, essa combinação de processos EC+EO pode ser muito promissora no caso de efluentes complexos como o lixiviado simulado.

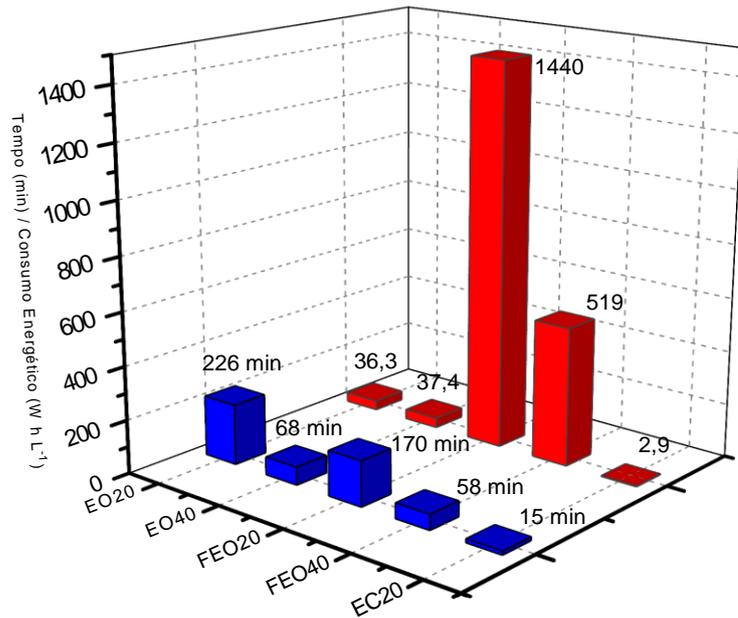


Figura 43 - Tempo e consumo energético (CE) necessário para atingir $DQO = 49,7 \text{ mg L}^{-1}$ por diferentes processos aplicados: eletrooxidação (EO) em 20 e 40 mA cm^{-2} , foto-assistido-eletrooxidação (FEO) em 20 e 40 mA cm^{-2} e eletrocoagulação em 20 mA cm^{-2} . Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÕES PARCIAIS

- -O processo de eletrocoagulação associado a eletrooxidação trouxe vantagens para a remoção de DQO, aumentando a remoção e diminuindo o tempo necessário para remoção total (300 min).
- -Com o processo foto-assistido foi possível observar a remoção total de DQO (240 min) com maior velocidade, porém exige uma quantidade maior de energia pelos processos combinados e associados ao uso da lâmpada UV.
- -Como esperado, o aumento na remoção da DQO pela eletrooxidação e foto-eletrooxidação como segunda etapa depende do aumento de densidade de corrente aplicada.
- - Assim, essa combinação de processos EC+EO parece ser muito promissora no caso de efluentes complexos como o lixiviado simulado.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO

A presente tese abordou o tratamento por eletrocoagulação, eletrooxidação e foto-eletrooxidação, de efluentes de baixa e média DQO sintetizados em laboratório com base em lixiviado de aterro sanitário, a este efluente foi dado o nome de lixiviado simulado. Para isto, foi utilizado no processo de eletrocoagulação ânodos de alumínio, e nos processos de eletrooxidação (com ou sem irradiação de luz) ânodos do DSA®. Por fim, foi realizado a combinação dos processos para a análise da eficiência da remoção de DQO. Como consequência da análise dos resultados apresentados e discutidos, chegaram-se às seguintes principais conclusões:

1. Com os estudos de eletrocoagulação do lixiviado simulado de baixa DQO foi possível concluir que:
 - a. A diminuição da DQO é dependente do tempo de duração da eletrocoagulação e também da densidade de corrente aplicada.
 - b. Para efluentes de baixa DQO com a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} o pH se estabiliza em 7,6, nos primeiros 10 min de eletrocoagulação.
 - c. A melhor eficiência na remoção de DQO, para efluentes de baixa DQO, foi com a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} e tempo de uma hora de eletrocoagulação, com remoção de 43,98%.
 - d. Com o aumento da remoção da DQO o processo de remoção fica mais dificultados, pela diminuição dos íons em solução, assim a porcentagem de remoção de DQO, para efluentes de baixa DQO, se estabiliza em 30 min de eletrocoagulação.
 - e. O consumo energético (CE) e o consumo energético específico (CEE), aumentam linearmente como tempo de eletrocoagulação.
 - f. Com o aumento da DQO no efluente se tem porcentagens menores de remoção ao longo do tempo de eletrocoagulação, quando comparados aos efluentes de baixa DQO.
 - g. Nos efluentes de média DQO há o aparecimento de espumas durante o processo de eletrocoagulação.
 - h. A porcentagem de remoção de DQO, para efluentes de média DQO, tem um decaimento exponencial e se estabiliza em 60 min de eletrocoagulação, tendo uma porcentagem de remoção de 23,33%. Bem inferior a porcentagem obtida com efluentes de baixa DQO.

- i. Foi possível observar ainda a descoloração completa da solução ao longo do tempo de eletrocoagulação.
2. Com os estudos de eletrooxidação pode-se notar que:
 - a. O mesmo comportamento observado para a eletrocoagulação, à medida que se aumenta a corrente aumenta-se a porcentagem de remoção de DQO.
 - b. Tem-se a remoção total da DQO para efluentes de média DQO em 360 min, aplicando uma densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} .
 - c. Tem-se a remoção total da DQO para efluentes de média DQO em 360 min, aplicando uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} .
 - d. Nota-se ainda a formação de espuma ao longo da eletrooxidação para efluentes de média DQO, similar ao observado na eletrocoagulação.
 - e. O consumo energético (CE) e o consumo energético específico (CEE), aumentam linearmente como tempo de eletrooxidação, comportamento semelhante ao da eletrocoagulação.
 - f. Foi observado a mudança da coloração da solução de análise com descoloração total ao longo do tempo de eletrooxidação.
3. Com os estudos de foto-eletrooxidação observou-se que:
 - a. A medida que se aumenta a densidade de corrente tem-se o aumento da remoção da DQO, tanto para efluentes de baixa DQO quanto para os efluentes de média DQO.
 - b. Para efluentes de baixa DQO em 60min com o processo de EO observou-se uma remoção de 38,26% da DQO com um ECA de 0,91%. Já no processo de FEO o mesmo tipo de efluente apresentou em 60 min uma remoção de 41,60% da DQO com um ECA de 0,99%
 - c. A porcentagem de remoção da DQO aumenta com a irradiação de Luz, ao longo do tempo de foto-eletrooxidação, evidenciando que a luz tem uma contribuição significativa na remoção da DQO, principalmente em efluentes com baixa DQO.
 - d. Para o efluente de média DQO com densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} em 360 min há a remoção total da DQO.
 - e. Para o efluente de média DQO com densidade de corrente de 80 mA cm^{-2} em 360 min há a remoção total da DQO.
4. Para os processos combinados foi possível concluir que:

-
- a. O processo de eletrocoagulação associado a eletrooxidação trouxe vantagens para a remoção de DQO, aumentando a taxa de remoção e diminuindo o tempo necessário para remoção total.
 - b. Com o processo foto-assistido foi possível observar a remoção total de DQO com maior velocidade, porém exige uma quantidade maior de energia pelos processos combinados e associados ao uso da lâmpada UV.
 - c. Como esperado, o aumento na remoção da DQO pela eletrooxidação e foto-eletrooxidação como segunda etapa depende do aumento de densidade de corrente aplicada.
 - d. Assim, essa combinação de processos EC+EO parece ser muito promissora no caso de efluentes complexos como o lixiviado simulado.

Contudo, é fundamental mencionar a importância dos processos combinados para o tratamento de efluentes de lixiviado simulado, uma vez que quando reduzimos a quantidade de DQO em uma primeira etapa, a remoção da DQO na etapa consecutiva fica muito favorecida, chegando à remoção total. E as técnicas estudadas são se mostraram viáveis para tratamento de efluentes de média e baixa DQO.

Na Tabela 13 se apresenta um resumo dos valores ótimos obtidos pra cada processo realizado.

Tabela 13 - Resumo dos resultados ótimos obtidos nos diferentes processos

processo	DQO _i mg L ⁻¹	DQO _f mg L ⁻¹	Remoção %	Tempo min	ECA %
Eletrocoagulação: j=20 mA cm ⁻² Anodo de alumínio. pHi = 6,85	83,9	49,7	40,76	15	7,74
Eletrocoagulação: j=20 mA cm ⁻² Anodo de alumínio. pHi = 7,25	420	335	20,2%	60	47,46
Eletrooxidação: j=40 mA cm ⁻² Anodo DSA. pHi = 6,85	83,9	0	100	360	0,40
Eletrooxidação: j=80 mA cm ⁻² Anodo DSA. pHi = 7,25	420	0	100	360	9,86
Foto-Eletrooxidação: j=40 mA cm ⁻² Anodo DAS +UV. pHi = 6,85	83,9	0	100	360	0,40
Foto-Eletrooxidação: j=80 mA cm ⁻² Anodo DAS +UV. pHi = 7,25	420	0	100	360	3,9
Eletrocoagulação + Eletrooxidação: j=20 mA cm ⁻² j=40 mA cm ⁻² . Anodo de alumínio Anodo DSA. pHi = 7,25 pHi = 7,55. 15 min 300min	83,9	0	100	315	0,28
Eletrocoagulação + Foto-Eletrooxidação: j=20 mA cm ⁻² j=40 mA cm ⁻² . Anodo de alumínio Anodo DAS + UV. pHi = 7,25 pHi = 7,55. 15 min 240 min	83,9	0	100	255	0,35
Eletrocoagulação + Eletrooxidação: j=20 mA cm ⁻² j=20 mA cm ⁻² . Anodo de alumínio Anodo DSA. pHi = 7,25 pHi = 7,9. 60 min 24horas	420	0	100	1500	-

BIBLIOGRAFIA

- ¹BRASIL. **Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão de Resíduos Sólidos**. Brasília, DF: SINIR, [20--]. Disponível em: <https://sinir.gov.br/informacoes/tipos-de-residuos/>. Acesso em: 10 out. 2023.
- ²BRASIL. **Lei no 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a política nacional de resíduos sólidos. Brasília, DF, Presidência da República, 2010. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 10 out. 2023.
- ³ABRELPE. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2022**. São Paulo, SP: 2022. Disponível em: <https://abrelpe.org.br/download-panorama-2022>. Acesso em: 10 out. 2023.
- ⁴BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Qualidade Ambiental. **Plano nacional de resíduos sólidos**. Brasília, DF: MMA, 2022. Disponível em: <https://portal-api.sinir.gov.br/wp-content/uploads/2022/07/Planares-B.pdf>. Acesso em: 11 out. 2023.
- ⁵EL-SAADONY, M. T.; SAAD, A. M.; EL-WAFAI, N. A.; ABOU-ALY, H. E.; SALEM, H. M.; SOLIMAN, S. M.; ABD EL-MAGEED, T. A.; ELRYS, A. S.; SELIM, S.; ABD EL-HACK, M. E.; KAPPACHERY, S.; EL-TARABILY, K. A.; ABUQAMAR, S. F. Hazardous wastes and management strategies of landfill leachates: a comprehensive review. **Environmental Technology & Innovation**, Amsterdam, v. 31, p. 103150, 2023.
- ⁶VILELA, I.; BOECKEL, C. Lixão em Teresópolis é atingido por incêndio e cidade fica encoberta por fumaça. **G1**, Rio de Janeiro, 2023. Disponível em: <https://g1.globo.com/rj/regiao-serrana/noticia/2023/06/26/aterro-sanitario-e-atingido-por-incendio-em-teresopolis-na-serra-do-rio.ghtml>. Acesso em: 26 jun. 2023.
- ⁷FERNANDES, A.; PASTORINHO, M. R.; SOUSA, A. C.; SILVA, W.; SILVA, R.; NUNES, M. J.; RODRIGUES, A. S.; PACHECO, M. J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. Ecotoxicological evaluation of electrochemical oxidation for the treatment of sanitary landfill leachates. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 26, n. 1, p. 24-33, 2019.
- ⁸ECO RESPONSE. **Lixão, aterro controlado ou aterro sanitário**: para onde vão os nossos resíduos. Campo Bom, RS, 2021. Disponível em: <https://www.ecoresponse.com.br/blog/noticia-interna/lixao-e-aterro-255>. Acesso em: 27 jun. 2023.
- ⁹VON SPERLING, M. V.; CHERNICHARO, C. A. L. Urban wastewater treatment technologies and the implementation of discharge standards in developing countries. **Urban Water Journal**, Oxon, v. 4, n. 1, p. 105-114, 2002.
- ¹⁰DING, J.; WANG, K.; WANG, S.; ZHAO, Q.; WEI, L.; HUANG, H.; YUAN, Y.; DIONYSIOU, D. D. Electrochemical treatment of bio-treated landfill leachate: influence of electrode arrangement, potential, and characteristics. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 344, p. 34–41, 2018.

- ¹¹ NAVARRO, J. **Contaminación del agua debido a la descomposición de los residuos sólidos (IV/IV)**. Madrid: IÁgua, 2021. Disponível em: <https://www.iagua.es/blogs/javier-navarro/efecto-lluvias-desechos-solidos-iiiiiv-0>. Acesso em: 21 mar. 2023.
- ¹² ASAITHAMBI, P.; BEYENE, D.; AZIZ, A. R. A.; ALEMAYEHU, E. Removal of pollutants with determination of power consumption from landfill leachate wastewater using an electrocoagulation process: optimization using response surface methodology (RSM). **Applied Water Science**, Heidelberg, v. 8, n. 2, p. 1–12, 2018.
- ¹³ LIM, C. K.; SEOW, T. W.; NEOH, C. H.; NOR, M. H. M.; IBRAHIM, Z.; WARE, I.; SARIP, S. H. M. Treatment of landfill leachate using ASBR combined with zeolite adsorption technology. **3 Biotech**, Heidelberg, v. 6, n. 2, p. 1–6, 2016.
- ¹⁴ HOORNWEG, D.; BHADA-TATA, P. What a waste: a global review of solid waste management. **Urban Development**, series, knowledge papers. Washington, DC, n.15, 2012. Disponível em: <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/17388>. Acesso em: 15 jun. 2023.
- ¹⁵ EGGEN, T.; MOEDER, M.; ARUKWE, A. municipal landfill leachates: a significant source for new and emerging pollutants. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 21, p. 5147–5157, 2010.
- ¹⁶ GOMES, A. I.; FOCO, M. L. R.; VIEIRA, E.; CASSIDY, J.; SILVA, T. F. C. V.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Multistage treatment technology for leachate from mature urban landfill: full scale operation performance and challenges. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 376, p. 120573, 2019.
- ¹⁷ BERTICELLI, R.; PANDOLFO, A.; KORF, E. P. Gestão integrada de resíduos sólidos urbanos: perspectivas e desafios. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, Palhoça, v. 5, n. 2, p. 711–744, 2016.
- ¹⁸ TAVARES, T. **Você conhece as variadas formas de resíduos que produzimos?** Aracaju: Agência Alese de Notícias, 2016. Disponível em <https://al.se.leg.br/voce-conhece-as-variadas-formas-de-destinacao-do-lixo-que-produzimos/>. Acesso em: 20 jun. 2023.
- ¹⁹ BRK. Aterro sanitário: entenda o que é e como funciona. **Saneamento em Pauta**. BRK Ambiental, [S. l.], [20--]. Disponível em: <https://blog.brkambiental.com.br/aterro-sanitario/>. Acesso em: 14 out. 2023.
- ²⁰ BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Serviço Geológico do Brasil. **Diagnósticos geoambientais**. Brasília, DF: Serviço Geológico do Brasil, [2023]. Disponível em: <https://www.sgb.gov.br/publico/Gestao-Territorial/Gestao-Territorial/Projeto-Estudios-para-Definicao-de-Areas-para-Aterros-Sanitarios-e-Cemiterios-7423.html>. Acesso em: 13 jun. 2023.

- ²¹LU, S.F.; FENG, S.-J. Comprehensive overview of numerical modeling of coupled landfill processes. **Waste Management**, Oxford, v. 118, p. 161-179, 2020.
- ²²CHEN, X.; GENG, Y.; FUJITA, T. An overview of municipal solid waste management in China. **Waste Management**, Oxford, v. 30, n. 4, p. 716-724, 2010.
- ²³ALMEIDA, S.; LIMA, E. N.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; SCHALCH, V. Kinetic studies of urban solid residues and leachate from sanitary landfill. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 97, n. 2, p. 529–533, 2009.
- ²⁴SLACK, R. J.; GRONOW, J. R.; VOULVOULIS, N. Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 337, n. 1–3, p. 119–137, 2005.
- ²⁵MANJUNATHA, G. S.; CHAVAN, D.; LAKSHMIKANTHAN, P.; SINGH, L.; KUMAR, S.; KUMAR, R. Specific heat and thermal conductivity of municipal solid waste and its effect on landfill fires. **Waste Management**, Oxford, v. 116, p. 120–130, 2020.
- ²⁶MA, J.; LI, Y.; LI, Y. Effects of leachate recirculation quantity and aeration on leachate quality and municipal solid waste stabilization in semi-aerobic landfills. **Environmental Technology & Innovation**, Amsterdam, v. 21, n. 19, p. 101353, 2021.
- ²⁷LIXO de brasileiros em 2022 equivale a 85 milhões de carros populares. **Exame**, São Paulo, SP, 22 fev. 2023. Disponível em: <https://exame.com/ciencia/lixo-de-brasileiros-em-2022-equivale-a-85-milhoes-de-carros-populares/>. Acesso em: 16 out. 2023.
- ²⁸KUNDU, A.; REDDY, C. V.; SINGH, R. K.; KALAMDHAD, A. S. Critical review with science mapping on the latest pre-treatment technologies of landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, London, v. 336, p. 117727, 2023.
- ²⁹TAN, B.; HE, L.; DAI, Z.; SUN, R.; JIANG, S.; LU, Z.; LIANG, Y.; REN, L.; SUN, S.; ZHANG, Y.; LI, C. Review on recent progress of bioremediation strategies in landfill leachate - a green approach. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 50, p. 103229, 2022.
- ³⁰DHAMSANIYA, M.; SOJITRA, D.; MODI, H.; SHABIIMAM, M. A.; KANDYA, A. A review of the techniques for treating the landfill leachate. **Materials Today: proceedings**, Amsterdam, v. 77, p. 358–364, 2023.
- ³¹SONG, L.; WANG, Y.; TANG, W.; LEI, Y. Bacterial community diversity in municipal waste landfill sites. **Applied Microbiology and Biotechnology**, New York, v. 99, n. 18, p. 7745–7756, 2015.

- ³²ZHAO, R.; LIU, J.; FENG, J.; LI, X.; LI, B. Microbial community composition and metabolic functions in landfill leachate from different landfills of China. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 767, p. 144861, 2021.
- ³³VILAR, V. J. P.; ROCHA, E. M. R.; MOTA, F. S.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Research**, Oxford, v. 45, n. 8, p. 2647–2658, 2011.
- ³⁴PANIZZA, M.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – comparison between Ti-Ru-Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, Oxford, v. 90, n. 4, p. 1455–1460, 2013.
- ³⁵KAUR, K.; CHURCHLEY, J.; KANDHOLA, N. J. Development of an electrochemical oxidation process for the treatment of landfill leachates. **Water and Environment Journal**, Hoboken, v. 19, n. 4, p. 384–393, 2005.
- ³⁶BOUHEZILA, F.; HARITI, M.; LOUNICI, H.; MAMERI, N. Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor. **Desalination**. Amsterdam, v. 280, n. 1–3, p. 347–353, 2011.
- ³⁷ILHAN, F.; KURT, U.; APAYDIN, O.; GONULLU, M. T. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 154, n. 1, p. 381-389, 2008.
- ³⁸BAIJU, A.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T.; NIDHEESH, P. V. Combined heterogeneous electro-fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, London, v. 210, p. 328-337, 2018.
- ³⁹LE, T. S.; DANG, N. M.; TRAN, D. T. Performance of coupling electrocoagulation and biofiltration processes for the treatment of leachate from the largest landfill in hanoi, vietnam: impact of operating conditions. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 255, p. 117677, 2021.
- ⁴⁰DAN, N. H.; LE LUU, T. Continuous flow sequencing bed biofilm reactor bio-digested landfill leachate treatment using electrocoagulation-persulfate. **Journal of Environmental Management**, London, v. 297, p. 113409, 2021.
- ⁴¹TEJERA, J.; HERMOSILLA, D.; GASCÓ, A.; MIRANDA, R.; ALONSO, V.; NEGRO, C.; BLANCO, Á. Treatment of mature landfill leachate by electrocoagulation followed by fenton or UVA-LED photo-fenton processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 119, p.33-44, 2021.

- ⁴²GALVÃO, N.; DE SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. DE S. Landfill leachate treatment by electrocoagulation: effects of current density and electrolysis time. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxon, v. 8, n. 5, p.104368, 2020.
- ⁴³SUN, X.; WANG, X.; LIU, Y.; LIAN, Y.; MENG, L.; SU, Z. Removing refractory organic matter from nanofiltration concentrated landfill leachate by electrooxidation combined with electrocoagulation: characteristics and implication for leachate management. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 47, p. 102747, 2022.
- ⁴⁴TURRO, E.; GIANNIS, A.; COSSU, R.; GIDARAKOS, E.; MANTZAVINOS, D.; KATSAOUNIS, A. Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on dsa electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 190, n. 1, p. 460-465, 2011.
- ⁴⁵COSTA, A. M.; VALENTIM, M. R. DOS S.; AZEVEDO, D. J. M. DE; QUINTAES, B. R.; DAFLON, S. D. A.; CAMPOS, J. C. Evaluation of the main pollutants present in brazilian landfill leachates using ecotoxicity assays. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v.173, p. 426–436, 2023.
- ⁴⁶MORAES, P. B.; BERTAZZOLI, R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n.1, p. 41-46, 2005.
- ⁴⁷MUHAMMAD NIZA, N.; YUSOFF, M. S.; MOHD ZAINURI, M. A. A.; EMMANUEL, M. I.; MOHAMED HUSSEN SHADI, A.; KAMARUDDIN, M. A. Performance of batch electrocoagulation with vibration-induced electrode plates for landfill leachate treatment. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v.36, p. 101282, 2020.
- ⁴⁸SILVEIRA, J. E.; ZAZO, J. A.; PLIEGO, G.; BIDÓIA, E. D.; MORAES, P. B. Electrochemical oxidation of landfill leachate in a flow reactor: optimization using response surface methodology. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 22, n. 8, p. 5831–5841, 2015.
- ⁴⁹MOREIRA, F. C.; FONSECA, J. S.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E. Electrochemical advanced oxidation processes for sanitary landfill leachate remediation: evaluation of operational variables. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 182, p. 161–171, 2016.
- ⁵⁰PENG, W.; PIVATO, A.; LAVAGNOLO, M. C.; RAGA, R. Digestate application in landfill bioreactors to remove nitrogen of old landfill leachate. **Waste Management**, Oxford, v. 74, p. 335–346, 2018.
- ⁵¹COSTA, A. M.; ALFAIA, R. G. DE S. M.; CAMPOS, J. C. Landfill leachate treatment in Brazil – an overview. **Journal of Environmental Management**, London, v. 232, p. 110–116, 2019.

- ⁵²ANGLADA, Á.; URTIAGA, A. M.; ORTIZ, I. Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 181, n. 1–3, p. 729–735, 2010.
- ⁵³DIA, O.; DROGUI, P.; BUELNA, G.; DUBÉ, R.; IHSEN, B. S. Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: fractionation of organic matter and influence of anode materials. **Chemosphere**, Oxford, v. 168, p. 1136–1141, 2017.
- ⁵⁴RICORDEL, C.; DJELAL, H. Treatment of landfill leachate with high proportion of refractory materials by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxon, v. 2, n. 3, p. 1551–1557, 2014.
- ⁵⁵DING, J.; WEI, L.; HUANG, H.; ZHAO, Q.; HOU, W.; KABUTEY, F. T.; YUAN, Y.; DIONYSIOU, D. D. Tertiary treatment of landfill leachate by an integrated electro-oxidation/electro-coagulation/electro-reduction process: performance and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 351, p. 90–97, 2018.
- ⁵⁶TENG, C.; ZHOU, K.; PENG, C.; CHEN, W. Characterization and treatment of landfill leachate: a review. **Water Research**, Oxford, v. 203, p. 117525, 2021.
- ⁵⁷YU, D.; PEI, Y.; JI, Z.; HE, X.; YAO, Z. A review on the landfill leachate treatment technologies and application prospects of three-dimensional electrode technology. **Chemosphere**, Oxford, v. 291, p. 132895, 2022.
- ⁵⁸BANDALA, E. R.; LIU, A.; WIJESIRI, B.; ZEIDMAN, A. B.; GOONETILLEKE, A. Emerging materials and technologies for landfill leachate treatment: a critical review. **Environmental Pollution**, Oxon, v. 292, p. 118133, 2021.
- ⁵⁹GUO, Z.; ZHANG, Y.; JIA, H.; GUO, J.; MENG, X.; WANG, J. Electrochemical methods for landfill leachate treatment: a review on electrocoagulation and electrooxidation. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v.806, p. 150529, 2022.
- ⁶⁰LEE, O. M.; OH, J. H.; LIBERT, M.; HWANG, D. S.; CHOI, Y. D.; PARK, J. H.; CHUNG, U. S.; JO, B. R.; KIM, M. J.; LEE, S.-J. Bio-denitrification of the nitrate waste solution from the lagoon sludge in a continuous bio-reduction process. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Seoul, v. 25, n. 4, p. 787–792, 2008.
- ⁶¹KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 129, n. 1–3, p. 80–100, 2006.
- ⁶²GAUTAM, P.; KUMAR, S.; VISHWAKARMA, S.; GAUTAM, A. Synergistic optimization of electrocoagulation process parameters using response surface methodology for treatment of hazardous waste landfill leachate. **Chemosphere**, Oxford, v.290, p. 133255, 2022.

- ⁶³DAN, N. H.; LE LUU, T. Continuous flow sequencing bed biofilm reactor bio-digested landfill leachate treatment using electrocoagulation-persulfate. **Journal of Environmental Management**, London, v. 297, p. 113409, 2021.
- ⁶⁴DURA, A.; BRESLIN, C. B. Electrocoagulation using aluminium anodes activated with Mg, In and Zn alloying elements. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 366, n. 15, p. 39-45, 2019.
- ⁶⁵GRECCO, L. H.; SOUZA, B. C. A.; ZANONI, M. V. B. Eletrocogulação/ eletrofloculação para tratamento de águas residuárias: eletrodos não convencionais e acoplamento de técnicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 45, n. 4, p. 410-423, 2022.
- ⁶⁶XU, D.; LI, Y.; YIN, L.; JI, Y.; NIU, J.; YU, Y. Electrochemical removal of nitrate in industrial wastewater. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, Beijing, v. 12, n. 1, p. 9, 2018.
- ⁶⁷CHIANG, L.-C.; CHANG, J.-E.; WEN, T.-C. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. **Water Research**, Oxford, v. 29, n. 2, p. 671–678, 1995.
- ⁶⁸SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 21, p. 8336–8367, 2014.
- ⁶⁹ANGLADA, A.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 43, n. 6, p. 2035–2040, 2009.
- ⁷⁰MANDAL, P.; DUBEY, B. K.; GUPTA, K. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: drawbacks, challenges and future scope. **Waste Management**, Oxford, v. 69, p. 250–273, 2017.
- ⁷¹OTURAN, N.; HELLEBUSCH, E. D. V.; ZANG, H.; MAZEAS, L.; BUDZINSKI, H.; MENACH, K. L.; OTURAN, M. A. Occurrence and removal of organic micropollutants in landfill leachates treated by electrochemical advanced oxidation processes. **Environmental Science Technology**, Washington, DC, v. 49, n. 20, p. 12187–12196, 2015.
- ⁷²UKUNDIMANA, Z.; OMWENE, P. I.; GENGEK, E.; CAN, O. T.; KABYA, M. Electrooxidation as post treatment of ultrafiltration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: effects of BDD, Pt and DSA anode types. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 286, p. 252–263, 2018.
- ⁷³DIONISIO, D.; SANTOS, L. H. E.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of methyl paraben on DSA®-Cl2: UV Irradiation, mechanistic aspects and energy consumption. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 338, p. 135901, 2020.

- ⁷⁴GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009. Tese (Doutorado em Ciências) -Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. DOI: 10.11606/T.75.2009.tde-11032010-105633. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-11032010-105633/>. Acesso em: 19 out. 2023.
- ⁷⁵AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington, DC, American Public Health Association, 2005.
- ⁷⁶COMNINELLIS, CH.; NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 25, n. 1, p. 23-28, 1995.
- ⁷⁷WU, M.; ZHAO, G.; LI, M.; LIU, L.; LI, D. Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, n. 1, p. 26-31, 2009.
- ⁷⁸DEBORDE, M.; VON-GUNTEN, U. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-Kinetics and mechanisms: a critical review. **Water Research**, Oxford, v. 42, n. 1–2, p.13–51, 2008.
- ⁷⁹SANTOS, J. E. L.; DE MOURA, D. C.; CERRO-LÓPEZ, M.; QUIROZ, M. A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electro- and Photo-Electrooxidation of 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic Acid (2,4,5-T) in aqueous media with PbO₂, Sb-Doped SnO₂, BDD and TiO₂-NTs anodes: a comparative study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 873, p. 114438, 2020.
- ⁸⁰PELEGRINI, R.; REYES, J.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P.; DE ANDRADE, A. R. Photoelectrochemical Degradation of Lignin. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht. v. 30, n. 8, p. 953–958, 2000.
- ⁸¹ODETOLA, C.; TREVANI, L. N.; EASTON, E. B. Photo enhanced methanol electrooxidation: further insights into Pt and TiO₂ nanoparticle contributions. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 210, p. 263–275, 2017.
- ⁸²BARBARI, K.; DELIMI, R.; BENREDJEM, Z.; SAAIDIA, S.; DJEMEL, A.; CHOUCANE, T.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Photocatalytically-assisted electrooxidation of herbicide fenuron using a new bifunctional electrode PbO₂/SnO₂-Sb₂O₃/Ti/Ti/TiO₂. **Chemosphere**, Oxford, v. 203, p. 1–10, 2018.
- ⁸³ASMUSSEN, R. M.; TIAN, M.; CHEN, A. A new approach to wastewater remediation based on bifunctional electrodes. **Environmental Science & Technology**, Washington, DC, v. 43, n. 13, p. 5100–5105, 2009.