



TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR PROCESSOS  
ELETROQUÍMICOS E BIOLÓGICOS COMBINADOS

Neanderson Galvão

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: João Paulo Bassin

Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Rio de Janeiro  
Setembro de 2024

TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR PROCESSOS  
ELETROQUÍMICOS E BIOLÓGICOS COMBINADOS

Neanderson Galvão

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: João Paulo Bassin

Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Aprovada por: Prof. João Paulo Bassin

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Prof. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti

Prof. Júlio Carlos Afonso

Dra. Iranildes Daniel dos Santos

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2024

Galvão, Neanderson

Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processos eletroquímicos e biológicos combinados / Neanderson Galvão. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XIV, 134 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: João Paulo Bassin e

Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 119-134.

1. Eletrólise. 2. Chorume. 3.Reator de leito móvel. I. Bassin, João Paulo *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, Jesus, Maria e todos os anjos e santos que intercederam por mim durante toda essa jornada.

Aos meus pais Nilton Galvão e Neuzi Terezinha Menon Galvão e minha irmã Nayane Menon Galvão por todo amor, suporte e apoio e a todos os meus familiares pelo incentivo.

À instituição UFRJ, pelo ensino de qualidade em minha formação e toda a estrutura para execução da pesquisa. Ao meu orientador Prof. João Paulo Bassin por todo o conhecimento compartilhado, confiança, liberdade e oportunidades durante o doutorado, obrigado pelos conselhos e sugestões em relação à escrita científica e apresentação dos trabalhos. Ao meu orientador Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, pelos ensinamentos sobre eletroquímica, sugestões e apontamentos em cada etapa da pesquisa e às contribuições em nossos trabalhos escritos.

Ao saudoso Valtinho por todo auxílio na construção e reparos nos reatores eletroquímicos e pelas conversas e histórias contadas no laboratório de eletroquímica aplicada. Aos funcionários do PEQ e UFRJ, as secretárias Luciana e Vera por toda a atenção e suporte e ao pessoal da limpeza por manter tudo limpo e organizado.

Ao melhor representante discente da história do PEQ e meu melhor amigo Daniel Tinôco, que me acolheu desde o primeiro dia que cheguei ao Rio de Janeiro e ao qual eu considero como irmão e uma de minhas inspirações como cientista, obrigado por todos os conselhos e compreensão nos momentos mais difíceis dessa jornada, sendo meu principal apoio emocional durante todo o doutorado.

A todos os meus amigos da turma de mestrado e doutorado do PEQ de 2019, vocês tornaram a minha jornada mais leve no período tão conturbado que é a etapa das disciplinas.

Aos meus amigos do laboratório de controle de poluição das águas (LabPol), pela ajuda com os reatores biológicos, pela parceria no dia a dia e pela companhia no laboratório, pelo convívio e conversas que tornavam a vida no LabPol agradável e feliz.

À Professora Márcia por toda preocupação em relação ao meu futuro pós-bolsa e pela confiança e indicação como bolsista no CETEM. Aos demais da banca, prof. Julio e Iranildes, por aceitarem ser membros examinadores e lerem crítica e cuidadosamente o presente documento.

E a todos que de alguma forma contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho. Muito Obrigado!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR PROCESSOS ELETROQUÍMICOS E BIOLÓGICOS COMBINADOS

Neanderson Galvão

Setembro/2024

Orientadores: João Paulo Bassin

Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Programa: Engenharia Química

Este estudo avaliou a combinação de processos eletroquímicos e biológicos no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Primeiramente, foi empregado tratamento por eletrocoagulação (EC) e eletrooxidação (EO), integrados em um único reator, para o tratamento de lixiviado previamente submetido a processo biológico. Na etapa seguinte, foi avaliada a conversão de compostos nitrogenados de solução sintética durante a eletrólise. Em seguida, o processo EC/EO foi avaliado para o tratamento do lixiviado bruto. Após otimizados os parâmetros eletroquímicos, o efluente do processo foi submetido ao processo biológico, composto por um biofiltro anaeróbio seguido de um reator de leito móvel com biofilme (MBBR). Na etapa seguinte, a ordem dos processos foi invertida, o lixiviado bruto foi submetido a um sistema MBBR em dois estágios, e o efluente desse processo foi então submetido ao tratamento combinado por EC/EO. Os resultados mostraram que a melhor combinação foi o tratamento por MBBR em dois estágios seguido pelo processo eletroquímico, em que parte do nitrogênio amoniacal foi removido no tratamento biológico, requerendo um menor tempo de eletrólise no processo eletroquímico, que foi eficiente na remoção do nitrogênio amoniacal residual e da matéria orgânica recalcitrante não removida biologicamente.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

LANDFILL LEACHATE TREATMENT BY COMBINED ELECTROCHEMICAL  
AND BIOLOGICAL PROCESSES

Neanderson Galvão

September/2024

Advisors: João Paulo Bassin

Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Department: Chemical Engineering

This study evaluated the combination of electrochemical and biological processes in treating landfill leachate. First, electrocoagulation (EC) and electrooxidation (EO) treatments were used, integrated in a single reactor, to treat leachate previously subjected to a biological process. In the next step, the conversion of nitrogen compounds from a synthetic solution during electrolysis was evaluated. Then, the EC/EO process was evaluated for the treatment of raw leachate. After optimizing the electrochemical parameters, the effluent from the process was subjected to the biological process, consisting of an anaerobic biofilter and a moving bed biofilm reactor (MBBR). In the next step, the order of the processes was reversed; the raw leachate was subjected to a two-stage MBBR system, and the effluent from this process was then subjected to the combined EC/EO treatment. The results showed that the best combination was the two-stage MBBR treatment followed by the electrochemical process, in which part of the ammoniacal nitrogen was removed in the biological treatment, requiring a shorter electrolysis time in the electrochemical process, which was efficient in removing the residual ammoniacal nitrogen and the recalcitrant organic matter not removed biologically.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	4
Objetivo Geral .....	4
Objetivos específicos .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 Lixiviado de aterro sanitário .....	5
Tratamento de lixiviado.....	6
3.2. Processos biológicos.....	6
3.2.1. Remoção da matéria orgânica.....	7
3.2.2. Remoção de nitrogênio amoniacal .....	8
3.2.4. MBBR.....	9
3.3 Processos eletroquímicos.....	10
3.3.1 Eletrocoagulação .....	10
3.3 Eletrooxidação .....	12
3.4 Eletroflotação.....	16
3.5 Parâmetros que influenciam no tratamento eletroquímico .....	17
3.5.1 Material do eletrodo.....	17
3.5.2 Densidade de corrente .....	19
3.5.3 Tempo de eletrólise .....	20
3.5.4 Distância entre os eletrodos .....	22
3.5.5 pH inicial .....	22
3.5.6 Temperatura.....	24
3.5.7 Condutividade.....	24
3.5.8 Relação área dos eletrodos/volume do reator .....	26
3.6 Tratamento eletroquímico e biológico combinado.....	26
3.6.1 Aplicações do tratamento eletroquímico como pré-tratamento de processos biológicos .....	28

3.6.2 Aplicações do processo eletroquímico como tratamento avançado parapolimento de efluentes tratados biologicamente.....	36
3.6.3 Considerações e perspectivas .....	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	43
4.1 Primeira etapa: Pós-tratamento de lixiviado por eletrocoagulação/eletrooxidação .....	45
4.2 Segunda etapa: Conversão de compostos nitrogenados durante a eletrooxidação de nitrogênio amoniacal .....	47
4.2.1 Solução de amônia.....	47
4.2.2 Reator eletrolítico .....	48
4.3 Terceira etapa: EC/EO integrados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário	49
4.3.1. Teste de biodegradabilidade .....	51
4.4 Quarta etapa: filtro anaeróbio submerso seguido de MBBR no tratamento de lixiviado bruto e previamente tratado por EC/EO .....	52
4.5 Quinta etapa: MBBR em dois estágios seguido de EC/EO no tratamento de lixiviado de aterro sanitário .....	54
4.5.1. Análises físico-químicas e procedimentos de cálculo .....	56
4.5.2. Consumo energético .....	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
5.1 Primeira etapa: EC/EO combinadas como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário tratado biologicamente.....	58
5.1.1 Cor .....	59
5.1.2 DQO .....	60
5.1.3. Condutividade.....	61
5.1.4 pH .....	62
5.1.5. Temperatura.....	62
5.1.6. Cor e DQO (ensaio de 300 min).....	63
5.1.7. Compostos nitrogenados ao longo do tempo.....	64
5.1.8 Conclusões preliminares da primeira etapa .....	65

5.2. Segunda etapa: Conversão de compostos nitrogenados na eletrooxidação .....	65
5.2.1. Efeito da densidade de corrente e do tempo de eletrólise.....	65
5.2.2. Efeito da concentração de cloreto.....	70
5.2.3. Efeito do pH .....	74
5.3 Terceira etapa: Tratamento de lixiviado bruto por EC/EO Integrados.....	75
5.3.1. Cor .....	75
5.3.2.DQO .....	78
5.3.3. Nitrogênio amoniacal .....	81
5.3.4. pH.....	83
5.3.5. Condutividade.....	85
5.3.6. Temperatura.....	86
5.3.8 Avaliação do efeito da concentração e fonte de íons cloreto na EC/EO .....	91
6.3.9 Biodegradabilidade .....	97
5.4 Quarta etapa: Tratamento biológico do lixiviado bruto e pré-tratado eletroquimicamente por sistema Anaeróbio/MBBR.....	98
5.4.1. DQO .....	99
5.4.2. Nitrogênio amoniacal .....	100
5.4.3. Nitrito .....	101
5.4.4. Nitrato.....	102
5.4.5. pH .....	103
5.5 Quinta etapa: Tratamento de lixiviado de aterro sanitário em MBBR em dois estágios .....	104
5.5.1 Sólidos .....	104
5.5.2. Demanda Química de Oxigênio .....	105
5.5.3.Nitrogênio amoniacal .....	106
5.5.4. Nitrato.....	107
5.5.5. Nitrito .....	108
5.5.6. pH .....	109

5.6. Pós-tratamento por EC/EO do lixiviado pré-tratado por MBBR em dois estágios .....	109
5.6.1. Cor .....	110
5.6.2. Nitrogênio amoniacal .....	110
5.6.3. Nitrato .....	111
5.6.4. Nitrito .....	112
5.6.5. Remoção de DQO .....	113
5.6.6. Consumo energético .....	114
6. CONCLUSÕES .....	115
REFERÊNCIAS .....	119

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Tratamentos empregados em cada etapa da pesquisa.....	45
Figura 2- Desenho esquemático do reator de EC/EO.....	46
Figura 3- Esquema dos experimentos realizados na primeira etapa, tratando lixiviado previamente tratado por biorreator com membrana (BRM), variando a $J_{EO}$ e o tempo. ....	47
Figura 4- (A) Esquema do reator eletroquímico utilizado; (B) Desenho tridimensional do reator eletroquímico.....	48
Figura 5- Representação esquemática do reator eletroquímico de EC e EO integrados tratando lixiviado bruto. ....	49
Figura 6- Esquema dos ensaios realizados na terceira etapa variando a $J_{EC}$ , $J_{EO}$ e o tempo de eletrólise.....	50
Figura 7: Sistema de tratamento biológico composto por biofiltro anaeróbio seguido de MBBR aeróbio empregado ao lixiviado bruto (A) e pré-tratado por EC/EO (B). ....	54
Figura 8- Sistema de tratamento biológico por MBBR em dois estágios. ....	55
Figura 9- Influência do tempo de eletrólise e densidade de corrente na EO (0 – 700 A/m <sup>2</sup> ) na remoção de cor do lixiviado tratado biologicamente, aplicando 119 A/m <sup>2</sup> na EC. ....	59
Figura 10- Redução da DQO do lixiviado pré-tratado biologicamente variando a densidade de corrente na EO (0–700 A/m <sup>2</sup> ) ao longo tempo, aplicando 119 A/m <sup>2</sup> na EC. ....	60
Figura 11- Variação da condutividade do lixiviado pré-tratado biologicamente variando a densidade de corrente na EO (0–700 A/m <sup>2</sup> ) e aplicando 119 A/m <sup>2</sup> na EC. ....	61
Figura 12- Variação do pH do lixiviado pré-tratado biologicamente, variando a densidade de corrente na EO (0–700 A/m <sup>2</sup> ) ao longo tempo, aplicando 119 A/m <sup>2</sup> na EC.....	62
Figura 13- Variação da temperatura do lixiviado pré-tratado biologicamente ao longo da eletrólise, variando a $J_{EO}$ (0–700 A/m <sup>2</sup> ) ao longo tempo, aplicando 119 A/m <sup>2</sup> na EC... ..	63
Figura 14- Remoção de cor e DQO do lixiviado pré-tratado biologicamente ao longo da eletrólise, aplicando a $J_{EO}$ de 500 A/m <sup>2</sup> e a $J_{EC}$ de 119 A/m <sup>2</sup> . ....	64
Figura 15- Variação da concentração dos compostos nitrogenados durante o tratamento eletroquímico por EC/EO de lixiviado pré-tratado biologicamente, aplicando a $J_{EO}$ de 500 A/m <sup>2</sup> e a $J_{EC}$ de 119 A/m <sup>2</sup> ao longo da eletrólise.....	65
Figura 16- Oxidação de nitrogênio amoniacal ao longo da eletrólise para diferentes $J_{EO}$ aplicadas. ....	66
Figura 17- Oxidação do nitrogênio amoniacal em função da carga elétrica aplicada para diferentes $J_{EO}$ . ....	67
Figura 18- Geração eletroquímica de nitrato ao longo do tempo de eletrólise, variando a densidade de corrente aplicada. ....	68
Figura 19- Espécies nitrogenadas ao final de 240 min de eletrólise para as $J_{EO}$ de 200, 350 e 500 A/m <sup>2</sup> e de 150 min para as $J_{EO}$ de 650 e 800 A/m <sup>2</sup> . ....	69
Figura 20- Temperatura ao longo do tempo em função das densidades de correntes avaliadas. ....	70
Figura 21- Concentração de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo ( $J_{EO}$ :500 A/m <sup>2</sup> ) em função da concentração inicial de cloreto.....	71
Figura 22- Concentração de nitrato ao longo do tempo (para a $J_{EO}$ de 500 A/m <sup>2</sup> ) em função da concentração inicial de cloretos na solução.....	72
Figura 23- Concentração dos compostos nitrogenados ao final de 180 min eletrólise em função da concentração inicial de cloreto em solução de NH <sub>4</sub> Cl.....	73

Figura 24- Temperatura ao longo do tempo de eletrólise com a J de 500 A/m <sup>2</sup> em função da concentração inicial de cloreto. ....	74
Figura 25- Concentração de N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (A) e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (B), em função do pH inicial da solução de NH <sub>4</sub> Cl, ao longo da eletrólise aplicando a densidade de corrente de 500 A/m <sup>2</sup> . ....	75
Figura 26- Influência da densidade de corrente na remoção da cor do lixiviado bruto, variando as densidades de corrente na eletrocoagulação (20–120 A/m <sup>2</sup> ) e eletrooxidação (200–400 A/m <sup>2</sup> ). ....	78
Figura 27- Influência da densidade de corrente na remoção da DQO de lixiviado bruto, variando as densidades de corrente na eletrocoagulação (20–120 A/m <sup>2</sup> ) e eletrooxidação (200–400 A/m <sup>2</sup> ). ....	80
Figura 28- Influência da densidade de corrente na remoção de nitrogênio amoniacal, variando as densidades de corrente na eletrocoagulação (20–120 A/m <sup>2</sup> ) e na eletrooxidação (200–400 A/m <sup>2</sup> ). ....	82
Figura 29- Variação do pH do lixiviado bruto durante o tratamento eletrolítico por EC/EO, variando as densidades de corrente na eletrocoagulação (20–120 A/m <sup>2</sup> ) e na eletrooxidação (200–400 A/m <sup>2</sup> ). ....	84
Figura 30- Variação da condutividade do lixiviado bruto ao longo do tratamento eletrolítico por EC/EO, variando as densidades de corrente na eletrocoagulação (20–120 A/m <sup>2</sup> ) e na eletrooxidação (200–400 A/m <sup>2</sup> ). ....	86
Figura 31- Influência da densidade de corrente usada na eletrooxidação na temperatura ao longo do tratamento com várias densidades de corrente na eletrocoagulação. ....	88
Figura 32- Influência da densidade de corrente aplicada na eletrooxidação no consumo energético específico (por kg de DQO removida), em diferentes tempos de eletrólise, para a densidade de corrente na eletrocoagulação de 20 A/m <sup>2</sup> . ....	89
Figura 33- Influência da densidade de corrente aplicada na eletrooxidação no consumo energético específico (por kg de DQO removida), em diferentes tempos de eletrólise, para a densidade de corrente na eletrocoagulação de 60 A/m <sup>2</sup> . ....	90
Figura 34- Influência da densidade de corrente aplicada na eletrooxidação no consumo energético específico (por kg de DQO removida), em diferentes tempos de eletrólise, para a densidade de corrente na eletrocoagulação de 120 A/m <sup>2</sup> . ....	91
Figura 35- Remoção da DQO variando a concentração (3,5 – 8g/L) e a fonte de cloreto (NaCl e HCl), J <sub>EC</sub> :20 A/m <sup>2</sup> e J <sub>EO</sub> :500 A/m <sup>2</sup> . ....	93
Figura 36- Variação da cor do lixiviado ao longo do tratamento por EC/EO variando a concentração (3,5 – 8,0 g/L) e a fonte de Cl <sup>-</sup> (NaCl e HCl), J <sub>EC</sub> :20 A/m <sup>2</sup> e J <sub>EO</sub> :500 A/m <sup>2</sup> . ....	94
Figura 37- Variação da concentração média de nitrogênio amoniacal após o tratamento por EC/EO variando a concentração (3,5 – 8,0 g/L) e a fonte de Cl <sup>-</sup> (NaCl e HCl), J <sub>EC</sub> :20 A/m <sup>2</sup> e J <sub>EO</sub> :500 A/m <sup>2</sup> . ....	95
Figura 38- Variação da temperatura ao longo do tratamento por EC/EO variando a concentração (3,5 – 8,0 g/L) e a fonte de Cl <sup>-</sup> (NaCl e HCl), J <sub>EC</sub> :20 A/m <sup>2</sup> e J <sub>EO</sub> :500 A/m <sup>2</sup> . ....	96
Figura 39- Consumo energético por volume de efluente tratado variando a concentração (3,5 – 8,0 g/L) e a fonte de Cl <sup>-</sup> (NaCl e HCl), J <sub>EC</sub> :20 A/m <sup>2</sup> e J <sub>EO</sub> :500 A/m <sup>2</sup> . ....	96
Figura 40- Teste de biodegradabilidade de Zahn-Wellens do lixiviado bruto, tratado sem adição de eletrólitos e tratado com a adição de HCl e NaCl (6,5 gCl <sup>-</sup> /L). ....	97
Figura 41- DQO do lixiviado bruto e pré-tratado por EC/EO na entrada do sistema, saída do filtro anaeróbio (An) e saída do MBBR (Ae). ....	99
Figura 42- Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada, saída do filtro anaeróbio	

(An) e saída do MBBR (Ae) para os sistemas alimentados com lixiviado bruto e pré-tratado por EC/EO. ....	101
Figura 43- Concentração de nitrito no lixiviado bruto e pré-tratado por EC/EO na entrada do sistema, saída do filtro anaeróbico (An) e saída do MBBR (Ae). ....	102
Figura 44- Concentração de nitrato no lixiviado bruto e pré-tratado por EC/EO na entrada do sistema, saída do filtro anaeróbico (An) e saída do MBBR (Ae). ....	103
Figura 45- pH do lixiviado bruto (A) e pré-tratado por EC/EO (B) na entrada do sistema, saída do filtro anaeróbico (An) e saída do MBBR (Ae). ....	104
Figura 48- Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada do sistema e nas saídas do R1 e R2 e eficiência global de remoção de nitrogênio amoniacal. ....	107
Figura 49- Concentração de nitrato na entrada do sistema (lixiviado bruto) e na saída do R1 e R2.....	107
Figura 50- Concentração de nitrito na entrada do sistema (lixiviado bruto) e na saída do R1 e R2.....	106
Figura 51- pH na entrada do sistema e nas saídas do R1 e do R2.....	107
Figura 52- Variação da cor do lixiviado bruto e previamente tratado por MBBR ao longo do tempo de eletrólise $J_{EC}: 20 \text{ A/m}^2$ ; $J_{EO}: 500 \text{ A/m}^2$ .....	108
Figura 53: Concentração de nitrogênio amoniacal no lixiviado bruto e previamente tratado por MBBR ao longo do tempo de eletrólise, $J_{EC}: 20 \text{ A/m}^2$ ; $J_{EO}: 500 \text{ A/m}^2$ .....	109
Figura 54: Geração eletroquímica de nitrato no lixiviado bruto e previamente tratado por MBBR ao longo do tempo de eletrólise, $J_{EC}: 20 \text{ A/m}^2$ ; $J_{EO}: 500 \text{ A/m}^2$ .....	110
Figura 55- Variação da concentração de nitrito no lixiviado bruto e previamente tratado por MBBR ao longo do tempo de eletrólise $J_{EC}: 20 \text{ A/m}^2$ ; $J_{EO}: 500 \text{ A/m}^2$ .....	111
Figura 56- DQO e eficiência de remoção do lixiviado bruto e previamente tratado por MBBR ao longo do tempo de eletrólise, $J_{EC}: 20 \text{ A/m}^2$ ; $J_{EO}: 500 \text{ A/m}^2$ .....	112
Figura 57- Consumo energético por volume de efluente tratado por EC/EO tratando lixiviado bruto e previamente tratado por MBBR.....	113

## **Lista de siglas e abreviaturas**

Al: Alumínio

BDD: Diamante dopado com boro

BRM: Biorreator com membranas

Cl: Cloreto

CL50: Concentração letal média que leva à morte de 50% dos indivíduos

COT: Carbono orgânico total

DBO: Demanda bioquímica de oxigênio

DQO: Demanda química de oxigênio

DSA: Eletrodos dimensionalmente estáveis

EC: Eletrocoagulação

EO: Eletrooxidação

EPS: Extracellular polymeric substances

Fe: Ferro

GC-MS: Cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massas

$J_{EC}$ : Densidade de corrente aplicada aos eletrodos da eletrocoagulação (aço ou alumínio)

$J_{EO}$ : Densidade de corrente aplicada aos eletrodos da eletrooxidação (Ti/RuO<sub>2</sub>)

MBBR: Reator de leito móvel com biofilme, do inglês *Moving Bed Biofilm Reactor*

min: minutos

Nb: Nióbio

N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: Nitrogênio amoniacal

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>: Nitrito

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: Nitrato

NT: Nitrogênio total

S/V: Relação entre a área dos eletrodos e o volume do reator

Ti/RuO<sub>2</sub>: Titânio revestido com dióxido de rutênio

TRH: Tempo de retenção hidráulica

## 1. INTRODUÇÃO

A destinação de resíduos sólidos em aterros sanitários é a prática mais comum e viável de disposição e tratamento de resíduos na maioria dos países. Entretanto, uma das principais desvantagens dessa prática é geração de lixiviado. O lixiviado é gerado principalmente devido à percolação da água da chuva e as reações químicas e bioquímicas dessa água com os compostos presentes nos resíduos depositados (ZUHAIRI, HELMI, *et al.*, 2022). Sua composição e características físico-químicas dependem de vários parâmetros como tipo de resíduo depositado, condições climáticas, modo de operação e idade do aterro (PANIZZA, MARTINEZ-HUITLE, 2013).

Contendo elevadas concentrações de matéria orgânica recalcitrante (principalmente compostos húmicos), nitrogênio amoniacal, metais tóxicos, sais orgânicos e inorgânicos, o lixiviado caracteriza-se pela coloração escura, odor forte e desagradável e elevado potencial poluidor (RENOU, GIVAUDAN, *et al.*, 2008). Devido à composição complexa e elevada carga poluente, o tratamento dessa matriz é bastante difícil e complexo, sendo um grande desafio a remoção de todos os poluentes em um único processo, principalmente devido à dificuldade em atender aos parâmetros de lançamento (OUMAR, PATRICK, *et al.*, 2016).

A escolha de um processo de tratamento para lixiviado, prioritariamente, deve levar em consideração as características do líquido percolado. Essas características podem variar tanto espacialmente, quanto ao longo do tempo (aterros novos e aterros maduros), devendo-se avaliar também aspectos legais, custos e tecnologias disponíveis (QUEIROZ, AMARAL, *et al.*, 2011). Os processos biológicos são bastante sustentáveis e apresentam menores custos em relação aos processos físico-químicos. Nesse contexto, têm sido empregados como tratamento visando à remoção da matéria orgânica desse tipo de efluente (SALEM, HAMOURI, *et al.*, 2008). O reator de leito móvel com biofilme (MBBR, sigla do inglês *Moving Bed Biofilm Reactor*) é uma tecnologia avançada de tratamento biológico de efluentes, baseada no uso de meios suportes que ficam em suspensão e se movimentam continuamente no reator por ação mecânica (agitador) ou da aeração. Os microrganismos crescem aderidos à superfície dos suportes e ficam retidos no sistema, aumentando a concentração de biomassa sem a necessidade de recirculação de parte do lodo, como é feito no tradicional processo de lodos ativados (PAYANDEH *et*

*al.*, 2017). O MBBR tem sido eficientemente empregado no tratamento de efluentes domésticos e industriais e vem se consolidando como uma tecnologia bastante robusta de tratamento biológico por ser menos sensível a mudanças nas condições ambientais, produtos metabólicos e substâncias tóxicas. Face a essas características, o MBBR pode servir como uma potencial alternativa para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários que apresentam composição complexa (XIONG, ZHENG, *et al.*, 2018).

Apesar das vantagens inerentes a certos processos biológicos com biofilme, a exemplo do MBBR, é importante considerar que, em aterros maduros, a matéria orgânica predominantemente presente no lixiviado é formada por compostos orgânicos complexos de difícil degradação. De fato, a matéria orgânica biodegradável já está totalmente ou quase totalmente mineralizada. Diante disso, diferentes processos de tratamento, como processos oxidativos avançados, adsorção, arraste com ar (*air stripping*), processos de separação com membranas, etc., vêm sendo combinados ao tratamento biológico a fim de aumentar a biodegradabilidade do efluente previamente ao processo biológico ou remover os poluentes não degradados biologicamente.

Nesse contexto, os processos eletroquímicos apresentam-se com uma alternativa ao tratamento de lixiviado, pois são sistemas com baixa geração de lodo, exigem equipamentos simples e de fácil operação, evitam a utilização de produtos químicos e são capazes de remover as partículas coloidais presentes no efluente (MOLLAH, M. Yousuf A., SCHENNACH, *et al.*, 2001). A eletrocoagulação (EC) é um tratamento eletroquímico em que ocorre a liberação de íons metálicos e formação de hidróxidos metálicos, que por sua vez atuam como agentes coagulantes (KOBAYA, M., DEMIRBAS, *et al.*, 2013). Já na eletrooxidação (EO), os poluentes podem ser oxidados diretamente na superfície do anodo ou no seio da solução pela ação de agentes oxidantes gerados eletroquimicamente (XIAO, PENG, *et al.*, 2013; DENG, ZHU, *et al.*, 2020).

O tratamento eletroquímico é um candidato promissor ao tratamento de lixiviado, principalmente para aterros pequenos e descentralizados, nos quais a simplicidade operacional e robustez são requeridas (MARIAM, NGHIEM, 2010). Embora os métodos eletroquímicos tenham sido aplicados ao tratamento de lixiviado de aterro, são processos que apresentam custos de operação mais elevados quando comparados aos do tratamento biológico. Neste contexto, o tratamento eletroquímico deve ser inserido como uma etapa na planta de tratamento e não como um processo único (ZHANG, RAN, *et al.*, 2011).

Dessa forma, a combinação de processos pode ser promissora no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Considerando a relação custo-benefício, diferentes processos de tratamento são combinados com o objetivo de aumentar a eficiência de remoção e diminuir o tempo de eletrólise necessário (DENG, ZHU, *et al.*, 2020). No sentido de otimizar custos com energia elétrica e aumentar a eficiência no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, estudos têm sido realizados envolvendo a integração da EC com outras tecnologias. AFSHARNIA *et al.* (2018) combinaram a EC com ultrassom, GHAHRCHI e REZAEI (2020) integraram EC e ozônio para aumentar o índice de biodegradabilidade do lixiviado. HAMID *et al.* (2020) combinaram EC e zeólitas para melhorar a remoção de amônia, DE PAULI *et al.* (2018) combinaram arraste com ar e EC, e ONN, BASHIR, *et al.* (2020) introduziram persulfato na eletrocoagulação como tratamento terciário para tratar lixiviado de aterro sanitário maduro.

Outra combinação interessante é dos processos de EC e EO, que já vem sendo estudada no tratamento de efluentes de vários segmentos do setor industrial como da indústria de papel (UKUNDIMANA, OMWENE, *et al.*, 2018), laticínios (TURAN, 2020), produção de café solúvel (IBARRA-TAQUEZ, GILPAVAS, *et al.*, 2017), refinaria de óleo de canola (SHARMA, SIMSEK, 2019), processamento de pistache (ISIK, ARIKAN, *et al.*, 2020), curtume (AZARIAN, MIRI, *et al.*, 2018), bebidas (NAJE, AJEEL, *et al.*, 2019) e água de lavagem de contêiner (NAYIR, KARA, 2018). Esses trabalhos mostraram que a combinação da EC com outras tecnologias eletroquímicas melhorou a eficiência global do tratamento.

Considerando que há poucos trabalhos na literatura combinando os processos eletroquímicos de EC e EO em um único reator e que não existem registros de trabalhos que combinem o processo eletroquímico com sistemas MBBR operando em fluxo contínuo, esse trabalho objetiva avaliar o tratamento de lixiviado de aterro sanitários combinando EC/EO com MBBR.

## **2. OBJETIVOS**

### **Objetivo Geral**

Avaliar os processos de eletrocoagulação e eletrooxidação combinados em um único reator para tratamento de lixiviado de aterro sanitário como etapa de pré e pós-tratamento para o processo biológico.

### **Objetivos específicos**

- Avaliar a eficiência da EC/EO combinadas no tratamento de lixiviado previamente tratado em biorreator de membranas, visando a remoção de cor e matéria orgânica, conversão dos compostos nitrogenados e a variação de condutividade, temperatura e pH ao longo do tempo de eletrólise;
- Investigar a influência da densidade de corrente, tempo de eletrólise, concentração de cloreto e pH na formação de nitrato durante a EO, em solução sintética contendo nitrogênio amoniacal;
- Avaliar a eficiência do tratamento integrado EC/EO, empregado como pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário, na remoção de cor, matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, variando a concentração de cloreto e a densidade de corrente na EC e na EO, bem como investigar a biodegradabilidade do lixiviado após o tratamento;
- Avaliar a eficiência do processo biológico composto por filtro anaeróbio submerso seguido de reator de leito móvel com biofilme (MBBR) no tratamento lixiviado bruto e pré-tratado por EC/EO;
- Combinar o tratamento por MBBR em dois estágios com EC/EO e comparar o consumo elétrico do processo combinado com o do eletroquímico individualmente.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Lixiviado de aterro sanitário**

No Brasil, são geradas aproximadamente 225.965 toneladas de resíduos sólidos diariamente, cuja maior parte (60%) é disposta em aterros sanitários (ABRELPE, 2021). A destinação em aterro consiste na disposição de resíduos no solo impermeabilizado, sem causar prejuízos e riscos à saúde e segurança da população. Baseados em critérios e princípios de engenharia, o método minimiza os impactos ambientais aterrando, compactando e cobrindo os resíduos com uma camada de solo diária (ABNT, 1992).

Uma das principais desvantagens da disposição de resíduos sólidos em aterro sanitário é a geração de lixiviado. O lixiviado é o líquido gerado em decorrência dos processos de decomposição da matéria orgânica e processos bioquímicos na massa de resíduos, da umidade e líquidos naturalmente presentes nos resíduos e da percolação da água da chuva na área do aterro (RICORDEL, DJELAL, 2014). A fração orgânica constitui a principal componente dos resíduos depositados nos aterros brasileiros, correspondendo 45,3% do total, o que representa um agravante na geração de lixiviado de composição complexa (ALVES *et al.*, 2023).

As características físico-químicas do lixiviado de aterro sanitário são muito variáveis, dependem do tipo de resíduo depositado, idade do aterro e condições meteorológicas. Além disso, a qualidade e a quantidade do lixiviado variam de aterro para aterro e mudam com o tempo dentro de um mesmo aterro, o que torna seu tratamento um grande desafio (KULIKOWSKA, 2012).

Caracterizando-se pela coloração escura, odor forte e desagradável, o lixiviado apresenta elevado potencial poluidor. Lange et al. (2009) realizaram um estudo sobre a caracterização de lixiviados de aterros sanitários de várias regiões do Brasil (Paraná, Rio de Janeiro, Pernambuco, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e Paraíba), os autores observaram que os lixiviados brasileiros contêm elevadas concentrações de matéria orgânica em termos de DQO (1525-12924 mg/L), nitrogênio amoniacal (98-2004 mg/L) e íons cloreto (469-3822 mg/L), já a fração biodegradável da matéria orgânica,

representada pela DBO, variou de acordo com a idade do aterro (111-3211 mg/L), quanto maior o tempo de operação menor é o valor da DBO.

O nitrogênio amoniacal presente no lixiviado advém da hidrólise das proteínas presentes nos resíduos depositados, uma vez que esse composto não é degradado no interior do aterro sanitário, sua concentração não é reduzida ao longo do tempo, portanto a concentração de nitrogênio amoniacal é maior em lixiviados de aterros mais antigos (COSTA et al., 2019). O elevado teor de matéria orgânica é comum em lixiviados pois, ao percolar o aterro, o lixiviado solubiliza os compostos presentes nos resíduos depositados (ABDEL-SHAFY et al 2024).

Nesse sentido, esse tipo de efluente possui um elevado potencial poluidor, capaz de causar danos ambientais, como eutrofização e diminuição da concentração de oxigênio dissolvido no corpo hídrico, além de ser tóxico aos organismos aquáticos se não tratado e disposto de forma adequada (GOMES, 2009). O tratamento do lixiviado pauta-se principalmente na remoção da matéria orgânica e nitrogênio amoniacal, além de outros poluentes, para adequação do efluente aos parâmetros de lançamento nos corpos d'água receptores (COSTA, ALFAIA, *et al.*, 2019, SCHIOPU, GAVRILESCU, 2010).

## **Tratamento de lixiviado**

O objetivo dessa seção é apresentar os processos de tratamento de lixiviado, com foco nos que foram investigados nessa pesquisa.

### **3.2. Processos biológicos**

Os processos biológicos são amplamente empregados para o tratamento de esgotos domésticos e efluentes industriais devido ao seu custo relativamente reduzido em comparação com os processos físico-químicos e bom desempenho. Esses processos também podem ser eficientes no tratamento de lixiviados de aterros jovens, sendo sua eficiência dependente de fatores como temperatura, pH, concentração de microrganismos e comunidade microbiana (PAYANDEH *et al.*, 2017).

Em geral, os principais objetivos do tratamento biológico são: remover a matéria orgânica biodegradável dissolvida e particulada, capturar e incorporar sólidos suspensos

e coloidais e transformar ou remover nutrientes (HESPANHOL, MIERZWA, 2016). O tratamento biológico de lixiviado proporciona a degradação da matéria orgânica pela ação de microrganismos que oxidam os compostos orgânicos, convertendo-os em compostos mais simples (VILHENA, 2019).

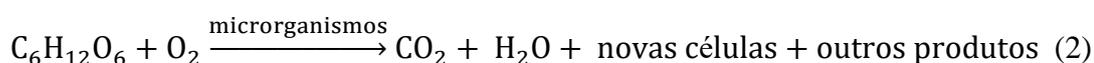
### 3.2.1. Remoção da matéria orgânica

A remoção da matéria orgânica pode ocorrer por meio de processos anaeróbios ou aeróbios. No processo anaeróbio, um consórcio heterogêneo de microrganismos, na ausência de oxigênio, promove a conversão de compostos orgânicos em metano, gás carbônico e água (FORESTI *et al.*, 2019). O processo anaeróbio ocorre em quatro fases principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese e é descrito resumidamente pela Reação 1 que exemplifica a conversão de glicose em condições anaeróbias (DA-RIN *et al.*, 2008).



Os parâmetros que influenciam o tratamento anaeróbio são: as características do efluente a ser tratado, as configurações e condições de operação do reator, pH, alcalinidade, temperatura, mistura e tempo de retenção hidráulica (TRH) no reator (GALVÃO, ALVES, *et al.*, 2023). Os processos anaeróbios apresentam as vantagens de tolerar elevadas cargas orgânicas, apresentar baixo custo operacional, atrelado ao potencial aproveitamento do biogás gerado. Entretanto, não são capazes de promover a remoção de nitrogênio amoniacal (CHEN *et al.*, 2008). Os principais tipos de reatores anaeróbios aplicado ao tratamento de lixiviado são os reatores anaeróbios em batelada sequencial, reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manta de lodo (UASB), lagoas anaeróbias e filtros anaeróbios.

No processo aeróbio, por sua vez, os microrganismos utilizam oxigênio como acceptor de elétrons para a estabilização da matéria orgânica em produtos finais mais simples, conforme resume a Reação 2 (HESPANHOL, MIERZWA, 2016):



### 3.2.2. Remoção de nitrogênio amoniacal

A remoção de nitrogênio amoniacal, em processos biológicos aeróbios, ocorre pelo processo de nitrificação. A nitrificação é mediada por microrganismos quimiolitotróficos em duas etapas. Na primeira, as bactérias oxidadoras de amônia (BOA) convertem o nitrogênio amoniacal em nitrito (Reação 3), então as bactérias oxidadoras de nitrito (BON) o convertem a nitrato (Reação 4) (EKAMA et al., 2022):



### 3.2.3. Crescimento microbiano

Os processos biológicos podem ser caracterizados em relação à forma de crescimento microbiano, o qual pode ser dar em meio suspenso ou aderido. Em processos de crescimento suspenso, os microrganismos são mantidos em suspensão na fase líquida por meio de sistemas de agitação ou aeração (METCALF; EDDY, 2018). Os processos mais comuns de crescimento suspenso aplicados ao tratamento de lixiviado são sistemas de lagoas e variantes, lodos ativados e variantes, reatores anaeróbios e biorreator com membranas.

Nos processos de crescimento aderido, os microrganismos crescem aderidos a um meio suporte inerte. A adesão ocorre por meio de um material gelatinoso à base de exopolímeros produzidos pelas próprias bactérias. O oxigênio, a matéria orgânica e os nutrientes transportados junto ao efluente se difundem por todo o biofilme até que as camadas celulares mais profundas não sejam mais afetadas pelo oxigênio e pelos nutrientes (DÉGREMONT, 1991). Os principais materiais de meio suporte para o crescimento aderido são pedra, pedregulho, escória, areia, madeira e materiais poliméricos ou outros materiais sintéticos comerciais (METCALF e EDDY, 2018). Em sistemas com biomassa aderida, tem-se a vantagem de se obter uma maior concentração de biomassa e uma menor influência do efeito adverso da presença de compostos tóxicos, principalmente na nitrificação (CHEN et al., 2008). Os principais reatores biológicos de crescimento aderido são os contactores biológicos rotativos (biodiscos), biofiltros submersos aerados e reatores de leito móvel com biofilme.

### 3.2.4. MBBR

Os reatores de biofilme de leito móvel (MBBR - *Moving Bed Biofilm Reactors*) são biorreatores em que a biomassa cresce aderida em meios suporte com densidade próxima à da água. Com a agitação e/ou aeração, esses suportes são mantidos em suspensão no reator (ARAÚJO, 2022). Com a biomassa fixada num meio suporte, a retenção de sólidos no reator é maior quando comparada com sistemas convencionais de biomassa suspensa. Assim, a biomassa permanece sempre no interior do reator, fator que torna esses sistemas mais especializados e adaptáveis para a remoção de poluentes específicos (DEZOTTI, LIPPEL, *et al.*, 2018).

Há várias formas e materiais de meios suporte no mercado. Os principais requisitos para os suportes é que eles precisam ser leves e possuir elevada área superficial específica para propiciar o crescimento bacteriano, aumentando assim a biomassa no sistema. Os suportes podem ser adicionados também no tanque de aeração de reatores já existentes, com o intuito de para aumentar a eficiência ou a capacidade de tratamento do sistema em decorrência do aumento da biomassa (SPERLING, 2018).

Os suportes constituídos de plásticos e esponjas são amplamente utilizados para reter os sólidos, microrganismos e os polímeros extracelulares, promovendo uma excelente retenção microbiana, resultando em um maior contato do efluente com o biofilme. Devido a isso, há uma maior transferência de massa, permitindo a decomposição adicional de compostos complexos em compostos mais simples, suportando maiores cargas de alimentação. Seu desempenho é afetado por vários fatores, incluindo tempo de retenção hidráulica (TRH), concentração de oxigênio dissolvido, tamanho e formato do suporte, porcentagem de preenchimento do suporte, difusão, mistura e taxa de aeração (SAXENA, PADHI, *et al.*, 2021).

Os sistemas MBBR apresentam uma série de vantagens como:

- Elevada concentração de biomassa ativa em todo o volume do reator, incorporando os benefícios dos sistemas de crescimento aderido e de crescimento suspenso (GARG, WADHWA, *et al.*, 2023, RATHNAYAKE, ARACHCHILAGE, 2021).

- São mais resistentes a substâncias tóxicas e alterações ambientais (PAYANDEH, MEHRDADI, *et al.*, 2017).
- Elevada concentração de biomassa por volume de reator, sendo capazes de receber altas cargas de alimentação devido à forte tolerância ao impacto de carga, menor requisitos de área e sem o problema de acúmulo e recirculação de lodo, como ocorre no tratamento convencional usando lodo suspenso (CHEN, Sheng, SUN, *et al.*, 2008).
- Removem eficientemente uma ampla gama de contaminantes, incluindo matéria orgânica, nitrogênio e fósforo (GARG, WADHWA, *et al.*, 2023).
- São menos sensíveis a mudanças nas condições ambientais, produtos metabólicos e substâncias tóxicas e, portanto, mais adaptáveis às características intrínsecas a efluentes como lixiviado, que apresentam elevadas concentrações de  $\text{N-NH}_4^+$ , baixa relação DBO/DQO e alta salinidade (XIONG, ZHENG, *et al.*, 2018).

Apesar das vantagens dos processos biológicos no tratamento de efluentes complexos, como é o caso do lixiviado de aterro sanitário, substâncias recalcitrantes e compostos orgânicos complexos não são completamente degradados por via biológica, sendo necessário mais de uma etapa de tratamento para que o efluente final atenda à padrões de lançamento mais restritivos. Nesse contexto, os processos eletroquímicos, tais como eletrocoagulação e eletrooxidação, têm sido apontados como uma alternativa para a remoção de moléculas complexas presentes nesse tipo de efluente (CARBONERAS, RODRIGO, *et al.*, 2020, MÜLLER, GIACOBBO, *et al.*, 2015).

### **3.3 Processos eletroquímicos**

#### **3.3.1 Eletrocoagulação**

A eletrocoagulação (EC) pode ser empregada para o tratamento de efluentes e tem como princípio a remoção de poluentes pela formação de coágulos gerados pela oxidação eletrolítica de anodos de ferro e/ou alumínio. Esse processo ocorre por meio da produção de agentes desestabilizadores que removem os colóides por neutralização de carga e formação de flocos, gerando os mesmos efeitos que ocorrem com a adição de coagulantes na coagulação química (EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2009).

Um reator eletrolítico, em sua forma mais simples, é composto basicamente por pelo menos um par de eletrodos, sendo um deles o anodo e o outro o catodo, conectados a uma fonte de tensão (GARCÍA-GARCÍA, MARTÍNEZ-MIRANDA, *et al.*, 2015). Durante a eletrólise, no polo positivo, ocorrem as reações anódicas, enquanto as reações catódicas ocorrem no polo negativo (SAHU, MAZUMDAR, *et al.*, 2014). Quando uma corrente elétrica é aplicada entre eletrodos imersos em uma solução, o metal (M) que compõe o anodo é oxidado à sua forma catiônica ( $M^{n+}$ ) e íons são liberados para a solução (Reação 5), podendo ocorrer também a oxidação da água, gerando íons hidrogênio ( $H^+$ ) e oxigênio gasoso ( $O_2$ ) (Reação 6). Já no catodo, ocorre a redução da água, gerando íons hidroxila ( $OH^-$ ) e hidrogênio gasoso ( $H_2$ ) (Reação 7) (AL-SHANNAG, BANI-MELHEM, *et al.*, 2013).



O metal liberado ( $M^{n+}$ ) e o íon hidroxila ( $OH^-$ ) gerados eletroquimicamente na superfície do eletrodo reagem no seio da solução gerando hidróxidos metálicos. Esses hidróxidos desestabilizam a carga dos sólidos na solução, sendo capazes de remover poluentes por complexação ou atração eletrostática, seguido de coagulação e sedimentação/flotação (AL AJI, YAVUZ, *et al.*, 2012, SÄRKKÄ, VEPSÄLÄINEN, *et al.*, 2015). Os hidróxidos metálicos têm uma forte afinidade com as partículas dissolvidas no efluente, o que confere elevado potencial coagulante (KOBYA, M., DEMIRBAS, *et al.*, 2013).

O coagulante formado age na compressão da dupla camada elétrica dos colóides por meio das interações entre os íons. Assim, os íons do efluente são neutralizados pelos contra íons gerados na eletrólise. Esses contra íons reduzem a repulsão eletrostática entre as partículas fazendo com que elas se aglomerem e formem flocos que capturam, aprisionam e absorvem as partículas coloidais remanescentes no meio (MOLLAH, Mohammad Y.A., MORKOVSKY, *et al.*, 2004). Os flocos gerados na EC apresentam elevadas áreas superficiais, capazes de adsorver sólidos dissolvidos, capturar partículas

coloidais e precipitar sólidos suspensos (KOBYA, Mehmet, CAN, *et al.*, 2003, LU, LI, *et al.*, 2015, SOLOMAN, AHMED BASHA, *et al.*, 2009).

O tratamento de efluentes por EC apresenta uma série de vantagens:

- Oferece uma alternativa à adição de sais, polímeros e polieletrólitos na desestabilização e quebra de emulsões e suspensões (SAHU, MAZUMDAR, *et al.*, 2014). Sem a adição de produtos químicos, a EC tem desempenho superior à coagulação química convencional, além de remover poluentes que a coagulação química não remove (KHANDEGAR, SAROHA, 2013);
- É um processo eficiente e relativamente econômico, controlado eletricamente, requerendo pouca manutenção, não sendo necessário período de aclimação, como ocorre no tratamento biológico (KHANDEGAR, SAROHA, 2013, KOBYA, M., DEMIRBAS, *et al.*, 2013);
- Pode ser implementada em sistemas modulares compactos, podendo ser adaptada à variações de vazão (NGUYEN, NGO, *et al.*, 2016);
- Os flocos formados na EC são maiores, têm um teor de umidade menor, são mais resistentes a condições ácidas e mais estáveis quando comparados aos flocos formados na coagulação química convencional, além das fases serem separadas mais rapidamente (MOLLAH, M. Yousuf A., SCHENNACH, *et al.*, 2001). Gerando um lodo mais fácil de ser desaguado e gerado em menor volume devido ao alto teor de sólidos, reduzindo os custos com o transporte e tratamento do lodo (KHANDEGAR, SAROHA, 2013, MOLLAH, M. Yousuf A., SCHENNACH, *et al.*, 2001, VIK, CARLSON, *et al.*, 1984).

Entretanto, a EC apresenta algumas limitações a serem superadas, como custos com energia elétrica, troca regular dos eletrodos devido ao desgaste, passivação dos eletrodos e necessidade de elevada condutividade do efluente (MOLLAH, M. Yousuf A., SCHENNACH, *et al.*, 2001). De um modo geral, a EC apresenta um elevado potencial para a remoção de uma ampla gama de poluentes presentes no lixiviado.

### **3.3 Eletrooxidação**

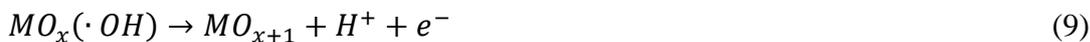
A eletrooxidação (EO) é um processo que ocorre durante a eletrólise de uma solução. Nesse processo, a oxidação ocorre por reações eletrolíticas com a utilização de

eletrodos insolúveis, os quais provêm uma maior atividade de oxidação (MANDAL, DUBEY, *et al.*, 2017). Na EO, a matéria orgânica é oxidada a água, dióxido de carbono e outros subprodutos (SAHU, MAZUMDAR, *et al.*, 2014).

A EO pode ocorrer basicamente por duas formas, direta e indireta. A oxidação direta ou oxidação anódica ocorre quando o material que compõem o anodo apresenta uma elevada atividade eletrocatalítica, como é o caso de alguns óxidos metálicos ( $MO_x$ ), tais como os eletrodos contendo óxidos de rutênio, antimônio e diamante dopado com boro. Dessa forma, a oxidação direta ocorre na superfície do eletrodo. Primeiramente, a molécula da água ( $H_2O$ ) é quebrada por eletrólise na superfície do eletrodo, então os íons hidrogênio ( $H^+$ ) migram para o seio da solução enquanto íons hidroxila ( $OH^-$ ) são adsorvidos na superfície do anodo, formando o oxigênio ativo fisissorvido ( $MO_x(\bullet OH)$ ) (Reação 8) (BABU, PARANDE, *et al.*, 2011, BASHA, CHITHRA, *et al.*, 2009, CONG, SAKAKIBARA, *et al.*, 2016):



A  $\bullet OH$  interage com a superfície do anodo ( $MO_x$ ) formando o oxigênio ativo quimissorvido ( $MO_{x+1}$ ) (Reação 9):

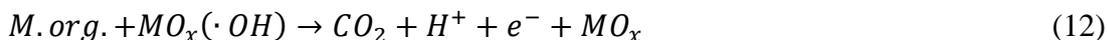


Se na solução não houver compostos orgânicos oxidáveis, o oxigênio gasoso ( $O_2$ ) é liberado no meio a partir do ( $MO_x(\bullet OH)$ ) e ( $MO_{x+1}$ ), conforme as Reações 10 e 11 (COMNINELLIS, 1994):



Entretanto, quando a EO é aplicada ao tratamento de efluentes que contenham matéria orgânica, das Reações 8 e 9 segue-se então às Reações 12 e 13, em que os poluentes são adsorvidos na superfície do anodo e então oxidados via transferência de elétrons (COTILLAS, LLANOS, *et al.*, 2013, RAJKUMAR, PALANIVELU, 2004). A espécie fisissorvida ( $MO_x(\bullet OH)$ ) oxida a matéria orgânica (expressa na reação como M.org.) a  $CO_2$ , enquanto a quimissorvida ( $MO_{x+1}$ ) oxida a compostos orgânicos

intermediários mais oxidados que a matéria orgânica inicial (BABU, PARANDE, *et al.*, 2011).

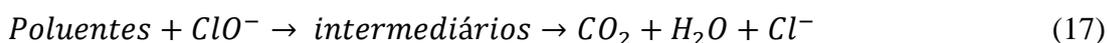


Na oxidação indireta, oxidantes fortes são gerados eletroquimicamente, como ácido hipocloroso/hipoclorito, cloro, ozônio, peróxido de hidrogênio e radicais hidroxila. Esses oxidantes formados na eletrólise degradam os poluentes presentes no efluente (COTILLAS, LLANOS, *et al.*, 2013, RAJKUMAR, PALANIVELU, 2004, SÄRKKÄ, VEPSÄLÄINEN, *et al.*, 2015).

A oxidação indireta pode ser conduzida de diferentes formas, entretanto, a geração eletroquímica de cloro e hipoclorito na oxidação de poluentes é a mais bem estabelecida na literatura (CHEN, 2004). Na presença de íons cloreto ( $Cl^-$ ), sejam eles naturalmente presentes no efluente ou adicionados na forma de sais como eletrólitos, o principal oxidante formado é o íon hipoclorito ( $ClO^-$ ). Primeiramente, o  $Cl^-$  é oxidado na superfície do anodo, produzindo cloro gasoso ( $Cl_2$ ), que então reage com a água formando  $HClO$  ou  $ClO^-$  dependendo do pH do meio ( $pK_a:7,40$ ) (Reações 14 a 16) (COTILLAS, LLANOS, *et al.*, 2013, PATERMARAKIS, FOUNTOUKIDIS, 1990):

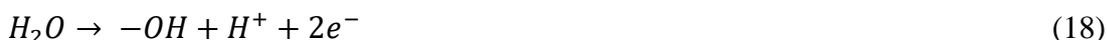


Tanto o  $HClO$  quanto o  $ClO^-$  são oxidantes relativamente fortes e podem reagir com uma ampla gama de poluentes conforme a Reação 17 (GANZENKO, HUGUENOT, *et al.*, 2014):



Em condições específicas, o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) pode ser produzido na eletrólise por meio de ligações entre radicais hidroxila ( $-OH$ ) gerados no catodo

Reação 18), bem como o ozônio (O<sub>3</sub>), pela ligação de O<sub>2</sub> com oxigênio singlete (-O), seguindo a Reação 21 (SÄRKKÄ, VEPSÄLÄINEN, *et al.*, 2015).

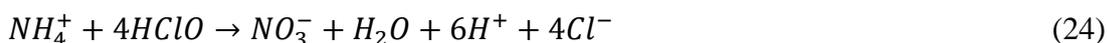
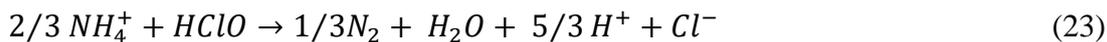


Os oxidantes gerados eletroquimicamente podem degradar moléculas de cadeias longas cadeias e complexas, convertendo em estruturas mais simples e menos recalcitrantes, aumentando assim a biodegradabilidade do efluente (SOLOMAN, AHMED BASHA, *et al.*, 2009).

O nitrogênio amoniacal presente nos efluentes também pode ser removido na EO. A oxidação da amônia pode ocorrer por oxidação direta ou indireta. Na oxidação direta, a amônia é oxidada na superfície do anodo. Primeiramente é adsorvida no eletrodo e então oxidada a nitrogênio gasoso (Reação 22) (DEL MORO, PRIETO-RODRÍGUEZ, *et al.*, 2016):



Já a oxidação indireta ocorre por meio da geração eletroquímica de oxidantes clorados a partir dos cloretos presentes na solução (SÄRKKÄ, VEPSÄLÄINEN, *et al.*, 2015). A amônia é oxidada a nitrogênio gasoso ou nitrato, gerando íons cloreto novamente, como mostram resumidamente as Reações 23 e 24 (FERNANDES, SANTOS, *et al.*, 2014):



O nitrato gerado também pode ser reduzido a N<sub>2</sub> no catodo, como mostra a reação global 25 (YAO, ZHOU *et al.*, 2016):



ZUO *et al.* (2022), no tratamento de efluente de produção de soda caustica por eletrooxidação, demonstraram que há aumento da taxa de oxidação de amônia com o aumento da corrente aplicada. Entretanto, os autores não detectaram a formação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ . No trabalho de DING *et al.* (2015), parte do nitrato presente no efluente foi reduzido na superfície do catodo. Nos ensaios de DENG *et al.* (2018), a concentração de nitrito aumentou de 21,2 a valores próximos a 100 mg/L. O mesmo fenômeno foi reportado por SANTOS *et al.* (2019), que observaram aumento da concentração de nitrato de 29,7 para 711 mg/L. Os autores elucidaram que a eletrólise deve ser interrompida antes de 90% da amônia ser oxidada para evitar a formação de nitrato.

O nitrato, quando lançado em corpos hídricos, apesar de não consumir oxigênio para sua degradação, ainda pode causar problemas ambientais como a eutrofização (ROMANELLI, SOTO, *et al.*, 2020). O ideal é que a maior fração da amônia oxidada seja convertida a  $\text{N}_2$ , porém ainda não estão bem estabelecidas na literatura quais as melhores condições para que a reação de geração de  $\text{N}_2$  seja favorecida.

### 3.4 Eletroflotação

Durante a eletrólise, por meio de reações catódicas e anódicas, a molécula da água é quebrada, produzindo  $\text{O}_2$  no anodo e  $\text{H}_2$  no catodo conforme as Reações 6 e 7. Os gases gerados formam microbolhas que carregam consigo os sólidos em direção ao sobrenadante do reator eletroquímico, ocorrendo o fenômeno da eletroflotação (EF) (SAHU, MAZUMDAR, *et al.*, 2014). Desta forma, os gases formados podem promover a remoção da matéria orgânica dissolvida ou suspensa, previamente agregada, por flotação (MOLLAH *et al.*, 2001).

A elevada eficiência de separação de fases da EF é atribuída à geração de bolhas minúsculas e de tamanho uniforme. Sabe-se que a eficiência da flotação depende fortemente do tamanho das bolhas geradas; quanto menor o tamanho, maior a área superficial e conseqüentemente, maior a área de contato com os sólidos. Portanto, a eficiência da EF é determinada pelo tamanho das bolhas bem como pela apropriada mistura da fase líquida (MOLLAH, Mohammad Y.A., MORKOVSKY, *et al.*, 2004). As

bolhas minúsculas e uniformes geradas na EF levam a melhores desempenhos que a sedimentação e até mesmo a flotação convencional (CHEN, Guohua, 2004).

De um modo geral, os principais mecanismos que ocorrem na eletrocoagulação/eletroflotação são a formação do floco seguido de sua flotação e/ou sedimentação (EMAMJOMEH, SIVAKUMAR, 2009). A complexidade do processo se dá devido à interação de 3 processos: eletroquímico, coagulação e flotação. Como consequência, vários fenômenos estão envolvidos no processo e há vários fatores a serem avaliados como potencial zeta, tamanho e distribuição de partículas, e espécies coagulantes formadas na coagulação. Já durante a flotação, condições como hidrofobicidade das partículas, tamanho, distribuição e densidade das bolhas, formação de gases, mistura e agitação das bolhas podem influenciar no processo, assim como os efeitos eletroquímicos como a taxa de reação, geração de oxidantes, requerimento de energia, passivação e consumo de eletrodos (GONZALES, TOREM, 2010, HOLT, BARTON, *et al.*, 2005).

### **3.5 Parâmetros que influenciam no tratamento eletroquímico**

#### **3.5.1 Material do eletrodo**

O material que compõem os eletrodos é um parâmetro chave no tratamento eletroquímico. Na EC, o tipo de eletrodo é o que irá definir o metal a ser disponibilizado no meio e conseqüentemente a espécie de coagulante formado. Os eletrodos mais utilizados são os de ferro (Fe) e alumínio (Al).

Quando aplicada a corrente elétrica aos eletrodos, o metal que compõem o anodo é solubilizado, liberando cátions na solução, como mostram as Equações 26 e 27 (SÄRKKÄ, VEPSÄLÄIN EN, *et al.*, 2015):



Com eletrodos de Al, as reações dependem do pH, seguindo a Reação 28 em condições alcalinas ou a Reação 29 em condições ácidas (CHEN, Guohua, 2004):



Dependendo das condições de pH do meio, outros hidróxidos também podem ser formados como  $Al(OH)_2^{2+}$ ,  $Al_2(OH)_2^{4+}$  e  $Al(OH)_4^{-}$ . Em determinadas condições, o  $Al^{3+}$  é transformado inicialmente em  $Al(OH)_3$  e depois polimerizado a  $Al_n(OH)_{3n}$ , como mostra a Reação 30 (MOLLAH, M. Yousuf A., SCHENNACH, *et al.*, 2001):

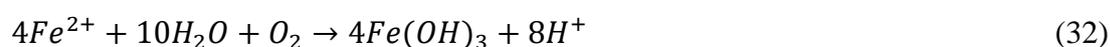


Já quando o Fe é utilizado como material de eletrodo, dois principais mecanismos de formação de hidróxidos podem ocorrer:

Mecanismo 1:



Mecanismo 2:



Os íons  $Fe^{3+}$  também podem se hidratar e formar hidróxidos como  $Fe(OH)_2^{2+}$ ,  $Fe(OH)_2^{+}$  e  $Fe(OH)_3$  em condições ácidas e  $Fe(OH)_6^{-}$  e  $Fe(OH)_4^{-}$  em condições alcalinas (MOLLAH, M. Yousuf A., SCHENNACH, *et al.*, 2001).

Apesar dos hidróxidos  $M(OH)_3$  serem primariamente as mesmas espécies formadas, há várias diferenças entre a EC utilizando Fe e Al como material de eletrodo (CAÑIZARES, JIMÉNEZ, *et al.*, 2007). O consumo energético é menor utilizando o Fe, já o consumo do eletrodo é geralmente menor com o Al (MORENO C, COCKE, *et al.*,

2009). Por outro lado, os eletrodos de Al produzem agregados menores e mais densos e o Fe libera cor ao efluente (RUBÍ-JUÁREZ, BARRERA-DÍAZ, *et al.*, 2015), principalmente no início do tratamento ou com a aplicação de baixas correntes elétricas.

Na EO é necessária a escolha de materiais de eletrodo que não se dissolvam no meio. Eletrodos dimensionalmente estáveis (DSA<sup>®</sup>) podem ser produzidos em chumbo, dióxido de chumbo, grafite, diamante dopado com boro (BDD), dióxido de titânio, entre outros. Esses eletrodos são capazes de gerar sítios ativos e compostos oxidantes. Dessa forma, os poluentes são oxidados ou reduzidos a água, gás carbônico e outras substâncias não perigosas (CHEN, Guohua, 2004, SAHU, MAZUMDAR, *et al.*, 2014, SÄRKKÄ, VEPSÄLÄINEN, *et al.*, 2015).

### 3.5.2 Densidade de corrente

A densidade de corrente é a razão entre a corrente aplicada aos eletrodos e a área efetiva de eletrodo. Esse parâmetro pode ser controlado variando a corrente aplicada pela fonte de tensão aos eletrodos (SAHU, MAZUMDAR, *et al.*, 2014). Consequentemente, a corrente aplicada deve ser estável e contínua (GARCÍA-GARCÍA, MARTÍNEZ-MIRANDA, *et al.*, 2015).

A densidade de corrente influencia diretamente a eficiência do processo, o aumento da densidade de corrente na EC aumenta a taxa de liberação de metais e formação de coagulante. Assim, uma quantidade maior de flocos é produzida, melhorando a eficiência de remoção dos poluentes (CHEN, Guohua, 2004, GATSIOS, HAHLADAKIS, *et al.*, 2015, LU, LI, *et al.*, 2015, YAZDANBAKHS, KASHEFIASL, *et al.*, 2014). Na EO, a taxa de oxidação direta e de geração de compostos oxidantes (indireta) também está diretamente ligada à intensidade da corrente aplicada aos eletrodos.

Elevadas densidades de corrente levam à formação de bolhas de gás menores, o que intensifica a EF (CHEN, Guohua, 2004). Já em baixas densidades de corrente, a EF é mais discreta, então a sedimentação predomina como principal mecanismo de separação dos flocos (HOLT, BARTON, *et al.*, 2002, 2005). Além da densidade de corrente influenciar a taxa de produção de bolhas, influencia o tamanho do floco, regime de agitação do reator e, por conseguinte, a colisão das partículas, crescimento dos flocos,

flotação e eficiência de remoção (GARCÍA-GARCÍA, MARTÍNEZ-MIRANDA, *et al.*, 2015, SAHU, MAZUMDAR, *et al.*, 2014, YAZDANBAKHSH, KASHEFIASL, *et al.*, 2014). Entretanto, elevadas densidades de corrente acarretam em maior geração de lodo na EC e alto consumo de energia elétrica (AKYOL, 2012, AL AJI, YAVUZ, *et al.*, 2012, KOBYA, Mehmet, BAYRAMOGLU, *et al.*, 2007).

Quanto maior a densidade de corrente, menor o tempo de eletrólise requerido para alcançar o nível de remoção requerido. Portanto, uma otimização entre o tempo de eletrólise e a densidade de corrente aplicada minimiza custos e reduz o tempo de retenção hidráulica do efluente no reator (AKYOL, 2012, YETILMEZSOY, ILHAN, *et al.*, 2009). Por outro lado, a densidade de corrente acima de um valor ótimo não aumenta a eficiência de remoção, uma vez que uma quantidade suficiente de flocos já foi formada para a remoção dos poluentes passíveis de remoção por EC (KHANDEGAR, SAROHA, 2013).

### **3.5.3 Tempo de eletrólise**

O tempo de eletrólise ou tempo de retenção hidráulica (TRH) no reator eletroquímico é um parâmetro que interfere diretamente no dimensionamento do sistema e em sua eficiência, bem como no consumo de energia elétrica.

De acordo com a lei de Faraday, a quantidade de metal liberada é controlada pelo tempo de eletrólise e intensidade da corrente elétrica aplicada entre eletrodos. Portanto, longos tempos de eletrólise acarretam em uma maior quantidade de metal liberado no meio, gerando uma maior quantidade de coagulante (AKYOL, 2012, YAZDANBAKHSH, KASHEFIASL, *et al.*, 2014). O tempo de eletrólise controla também a densidade dos flocos, determina o tempo de contato entre os flocos e os poluentes e influencia a adsorção e a precipitação dos metais pesados (LU, LI, *et al.*, 2015).

De um modo geral, a eficiência do tratamento geralmente aumenta com o tempo de eletrólise. Entretanto, a eficiência permanece constante após certo tempo considerado ótimo (KHANDEGAR, SAROHA, 2013). Depois do tempo ótimo, quase todos os poluentes passíveis de remoção pelo tratamento eletroquímico já foram removidos, não havendo aumento significativo na eficiência do processo (KARICHAPPAN, VENKATACHALAM, *et al.*, 2013).

KARICHAPPAN *et al.* (2014) reportaram que a eficiência de remoção de DQO, sólidos e coliformes totais de água cinza aumentou com o tempo de eletrólise, entretanto, após 15 min de tratamento, a eficiência da EC permaneceu constante. AVSAR, KURT, *et al.* (2007), no tratamento de efluente de processamento de rosas por EC, também observaram que a remoção de DQO e turbidez aumentou com o tempo de eletrólise até 20 min de tratamento (79,8 e 81,4%, respectivamente). Depois deste período, as eficiências de remoção mantiveram-se praticamente constantes. No tratamento de lixiviado de aterro sanitário por EC, HASSANI, ALINEJAD *et al.* (2016) concluíram que 90 min foi o tempo ótimo de eletrólise. BARRERA-DI *et al.* (2009), no tratamento de efluente industrial, observaram que após 25 minutos de eletrólise a remoção máxima de DQO foi obtida. A partir daí, o Al liberado não removeu mais poluentes, não sendo necessário prosseguir com o processo por um tempo maior. Já KOBYA *et al.* (2007), avaliando o tratamento de efluente têxtil por EC, observaram um efeito mínimo do tempo de eletrólise na formação de flocos. Entretanto, o consumo energético e os custos operacionais aumentaram com o aumento do tempo de tratamento.

O tempo de eletrólise juntamente com a densidade de corrente são parâmetros-chave no tratamento eletroquímico, pois determinam a quantidade de coagulante (EC) ou oxidante (EO) produzida no processo. A relação desses dois parâmetros se dá pela carga elétrica, que é a multiplicação da corrente elétrica aplicada pelo tempo de eletrólise (Equação 33):

$$Q = i \cdot t \quad (33)$$

Q: Carga elétrica; i: Corrente elétrica aplicada; t: tempo de eletrólise.

Desta forma, o tratamento com elevadas densidades de corrente aplicadas requer um menor tempo de eletrólise e vice-versa. No tratamento eletroquímico, a carga necessária para se alcançar um determinado nível de tratamento dependerá das características do efluente a ser tratado, principalmente em relação à concentração de poluentes. De um modo geral, efluentes com baixas concentrações de poluentes requerem menores cargas, conseqüentemente, menores densidades de corrente e tempos de eletrólise.

### 3.5.4 Distância entre os eletrodos

A distância entre os eletrodos (catodo e anodo) tem um importante papel no tratamento eletroquímico. O campo eletrostático depende da distância dos eletrodos, assim a máxima eficiência de remoção de poluentes pode ser obtida mantendo-se uma distância ótima entre os eletrodos. Aumentar esta distância além do ponto ótimo diminui a eficiência do processo, uma vez que aumenta o trajeto dos íons entre os eletrodos, o que diminui a atração eletrostática (KHANDEGAR, SAROHA, 2013). A distância entre os eletrodos também pode afetar o consumo energético, uma vez que será requerida uma maior diferença de potencial entre eles para manter uma determinada corrente elétrica (KARICHAPPAN, VENKATACHALAM, *et al.*, 2013).

Em larga escala é tecnicamente difícil trabalhar com distâncias pequenas entre os eletrodos devido à possibilidade de curto circuito (CHEN, 2004). Uma distância mínima de 3 e 8 mm pode ser viável em ensaios de tratabilidade de efluentes sintéticos e reais, respectivamente, com distâncias menores que essas, os flocos e os gases formados podem preencher parcialmente os espaços entre os eletrodos, causando um aumento na resistência elétrica (SAHU, MAZUMDAR, *et al.*, 2014).

Entretanto não há uma distância universal, a distância ideal pode variar de acordo com o tipo de reator e as características do efluente a ser tratado. HASSANI *et al.* (2016), no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, observaram que, em curtas distâncias entre os eletrodos, a eficiência é baixa, enquanto que em distâncias acima do ótimo (2 cm) a resistividade da solução aumenta, o que aumenta o consumo energético do processo. KARICHAPPAN *et al.* (2013), no tratamento de efluente da indústria alimentícia, e KARICHAPPAN *et al.* (2014), no tratamento de água cinza, concluíram que a eficiência do tratamento aumentou com o aumento da distância até 5 cm. Entretanto, em distâncias além de 5 cm, a eficiência do tratamento diminuiu devido ao aumento das perdas ôhmicas.

### 3.5.5 pH inicial

O desempenho de um processo eletroquímico pode ser fortemente afetado pelo pH inicial do efluente. O valor do pH influencia na solubilidade e precipitação dos metais liberados do eletrodo, afetando as características dos hidróxidos formados na EC. Já na

EO, o pH influencia a dissociação do HClO com a formação do ClO<sup>-</sup>, que é o principal oxidante formado (GARCIA-SEGURA, MOSTAFA, *et al.*, 2019).

O valor de pH também influencia a condutividade, dissolução do eletrodo, especiação dos hidróxidos, potencial zeta das partículas e pode influenciar a passivação dos eletrodos (SAHU, MAZUMDAR, *et al.*, 2014). As maiores eficiências de tratamento também são obtidas em um pH inicial ótimo. Caso o pH varie muito além do ótimo, a eficiência do processo pode diminuir (KHANDEGAR, SAROHA, 2013).

Em pH fortemente alcalino, a taxa de geração de coagulante diminui pois são gerados Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> e Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, espécies com baixo potencial de coagulação. Os eletrodos de Fe removem poluentes em uma faixa de pH mais ampla que os de Al, sendo ideal o pH ligeiramente alcalino para os eletrodos de Fe (SAHU, MAZUMDAR, *et al.*, 2014). KOBYA *et al.* (2003) mostraram que em meio ácido (pH < 6), a remoção de cor e DQO com eletrodos de Al foram melhores que as obtidas com eletrodos de Fe, enquanto que em pH neutro e alcalino, os resultados com Fe foram melhores. É estabelecido pelo diagrama de Pourbaix que a solubilidade do Fe é menor em pH 7.3 do que em pH < 6, pois sua solubilidade diminui com o aumento do pH (SOLOMAN, AHMED BASHA, *et al.*, 2009). Desse modo, na maioria dos casos, a eficiência máxima de tratamento ocorre em pH próximo ao neutro (CHEN, Guohua, 2004).

KARICHAPPAN *et al.* (2014) perceberam que a remoção de sólidos totais, DQO e coliformes fecais aumentou quando o pH inicial foi elevado de 4 para 6. Com o pH na faixa de 5 a 7, a formação das espécies de hidróxidos amorfos M(OH)<sub>3</sub> é predominante, o que é ideal para a EC. YETILMEZSOY *et al.* (2009), variando o pH entre 4 e 6, observaram a maior eficiência de remoção de cor e DQO em meio ácido. Entretanto, altas eficiências de remoção também foram obtidas sem o ajuste de pH (8,8). Já nos trabalhos de KOBYA *et al.* (2015) e GATSIOS *et al.* (2015), no tratamento por EC de águas subterrâneas contendo arsênio e efluente de polo industrial, respectivamente, não foram observados efeitos significativos do pH inicial na eficiência do tratamento.

O pH do efluente também se altera ao longo do tempo no tratamento eletroquímico. Na EC, o pH aumenta devido à geração de OH<sup>-</sup> como resultado da quebra da molécula da água no catodo (Reação 7) (ATTOUR, TOUATI, *et al.*, 2014, GATSIOS, HAHLADAKIS, *et al.*, 2015, NGUYEN, NGO, *et al.*, 2016, TRAN, DROGUI, *et al.*,

2012). O aumento do pH também pode ser explicado pelo arraste de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) pelos gases gerados (AVSAR, KURT, *et al.*, 2007). Já na EO, o pH do efluente diminui no decorrer da eletrólise. FEKI *et al.* (2009) observaram uma redução no pH durante a eletrólise, e a taxa com que o pH diminuía aumentava com o aumento da densidade de corrente. Os autores atribuíram a acidificação do meio às reações de formação de  $\text{HClO}$  e  $\text{OCl}^-$  (Equações 14 a 16). Entretanto, o pH pode diminuir, principalmente, devido à geração de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}^+$  no anodo conforme mostrado na Reação 6.

### 3.5.6 Temperatura

O efeito da temperatura no tratamento eletroquímico de águas de abastecimento, subterrâneas e residuárias é pouco investigado na literatura. Durante o processo, ocorre aumento da temperatura, devido principalmente à dissipação da energia elétrica na forma de calor, devido ao efeito Joule, causado pela queda ôhmica no eletrólito e consequentemente desperdício de energia (CHEN, 2004)

A temperatura pode influenciar outros parâmetros. Em temperaturas elevadas, ocorre encolhimento dos poros dos hidróxidos formados, resultando em flocos mais compactos que se depositam na superfície do eletrodo (CHEN, 2004). A temperatura também influencia a tensão superficial do efluente, a formação de bolhas de  $\text{H}_2$  e o comportamento hidrodinâmico dos sólidos no reator (ATTOUR, TOUATI, *et al.*, 2014).

O aumento da temperatura também implica no aumento da condutividade do efluente e aumento da solubilidade do Al no meio. Dessa forma, o efeito do aumento da temperatura na eficiência de remoção de poluentes pode ser positivo ou negativo dependendo do mecanismo de remoção de poluentes desejado (SAHU, MAZUMDAR, *et al.*, 2014).

### 3.5.7 Condutividade

A condutividade é a capacidade de uma solução em conduzir corrente elétrica. Essa capacidade depende da concentração de íons na solução, mobilidade, valência e temperatura (ANDRADE *et al.*, 2011).

A condutividade pode influenciar nos custos operacionais do tratamento eletroquímico, sendo um parâmetro de suma importância (KHANDEGAR, SAROHA,

2013). A condutividade elevada garante que o processo eletroquímico funcione eficientemente, requerendo menor diferença de potencial entre os eletrodos para manter uma determinada corrente elétrica, e, conseqüentemente, custos (AVSAR *et al.*, 2007; NGUYEN, NGO, *et al.*, 2016). É bem estabelecido na literatura que a eficiência do tratamento aumenta com o aumento da condutividade, dessa forma, a condutividade alta é desejável para um melhor desempenho do processo (CHEN, 2004, KOBYA, Mehmet, CAN, *et al.*, 2003, YETILMEZSOY, ILHAN, *et al.*, 2009). No tratamento eletroquímico de efluentes em que a condutividade é menor que 1 mS/cm, a eficiência pode ser afetada. A maioria dos efluentes naturalmente contém ânions e cátions que garantem uma condutividade adequada (ATTOUR, TOUATI, *et al.*, 2014). No entanto, a condutividade mínima para o bom desempenho do processo varia de acordo com o tipo de eletrólito utilizado, densidade de corrente aplicada, tempo de eletrólise, distância entre eletrodos e tipo de reator (CLEMATIS, PANIZZA, 2021, MARTÍNEZ-HUITLE, RODRIGO, *et al.*, 2023).

Caso a condutividade do efluente seja muito baixa ou deseje-se aumentar a eficiência do processo, sais como cloreto de sódio (NaCl) ou sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) podem ser adicionados como eletrólitos (KHANDEGAR, SAROHA, 2013). O NaCl além de atuar como eletrólito, gera uma maior concentração de íons Cl<sup>-</sup> no meio, aumentando a geração de oxidantes na EO (CIFCIOGLU-GOZUACIK *et al.*, 2021).

SUSREE *et al.* (2013) observaram o aumento da eficiência de remoção de DQO e a diminuição do consumo energético com a adição de NaCl como eletrólito. Isso ocorreu devido à maior geração de oxidantes a partir de cloro e ao aumento da condutividade. KOBYA *et al.* (2003), investigaram o efeito da condutividade na remoção de DQO e turbidez e no consumo energético. Os autores concluíram que, com o aumento da condutividade, os valores de turbidez mantiveram-se constantes e de DQO ligeiramente menores. Na pesquisa conduzida por YETILMEZSOY *et al.* (2009), a eficiência de remoção de cor e DQO permaneceu praticamente constante nas concentrações de eletrólitos investigadas (0,5–3,0 g/L NaCl). Já no estudo conduzido por FERNANDES *et al.* (2016), a adição de cloretos acima de 2,5 g/L não ocasionou aumento na remoção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e DQO no tratamento de lixiviado de aterro sanitário por EO.

### 3.5.8 Relação área dos eletrodos/volume do reator

A relação entre a área dos eletrodos e o volume do reator (S/V) é um parâmetro importante no dimensionamento do sistema de tratamento. Quanto maior a relação S/V, maior o contato entre o efluente e os eletrodos. A área dos eletrodos influencia a densidade de corrente, a geração de coagulante na EC, oxidante na EO e a produção de bolhas (SAHU, MAZUMDAR, *et al.*, 2014).

GONZALES e TOREM (2010) avaliaram a influência direta da relação S/V na remoção de turbidez e DQO. Os autores concluíram que em baixas relações S/V, o desempenho do reator eletroquímico é inferior, com o aumento da área de eletrodos, o tempo de eletrólise requerido diminui para as mesmas porcentagens de remoção.

GONG *et al.* (2014), no tratamento de efluente de fábrica de fibras de acrílico por EC, variaram a S/V entre 0,12 e 0,28 cm<sup>-1</sup>. O aumento da área dos eletrodos acarretou na melhoria de eficiência de remoção de matéria orgânica (DQO e COT) devido à maior liberação de metais com o aumento da área, aumentando a geração de coagulante.

Na maioria dos trabalhos, os reatores são caracterizados por altas relações S/V, associadas a grandes áreas de eletrodos ou pequenos volumes de reatores (SUSREE, ASAITHAMBI, *et al.*, 2013).

### 3.6 Tratamento eletroquímico e biológico combinado

A combinação dos processos biológicos e eletroquímicos tem sido viável no tratamento de diversos efluentes complexos (DIA, DROGUI, *et al.*, 2018, SALAH, DIA, *et al.*, 2017, SZPYRKOWICZ, KAUL, *et al.*, 2005). Dessa forma, para otimizar o processo e extrair o melhor de cada etapa, é interessante avaliar a melhor configuração do processo de tratamento: tratamento eletroquímico anterior ou posterior ao tratamento biológico.

SALAH *et al.* (2017) avaliaram a EC como etapa de polimento no tratamento de lixiviado de aterro sanitário previamente tratado por um biofiltro. Os autores avaliaram o efeito do material do anodo, densidade de corrente e tempo de eletrólise na remoção de DQO, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e compostos hidrofílicos. As melhores condições ocorreram entre as densidades de corrente 80 e 100 A/m<sup>2</sup> em 20 min de eletrólise, em que

70 e 65% da DQO foi removida utilizando os eletrodos de Al e Fe, respectivamente. Os ácidos húmicos foram completamente removidos, enquanto os ácidos fúlvicos e compostos hidrofílicos foram removidos de 57 a 60% e 37 a 46%, respectivamente. O tratamento eletroquímico foi capaz de remover grande parte dos compostos orgânicos complexos, que são refratários ao tratamento biológico anterior. Entretanto, o principal problema dessa configuração foi a redução eletroquímica de nitrato à amônia no catodo durante a EC, resultando na presença de nitrogênio amoniacal no efluente final. Para evitar essa conversão, DIA *et al.* (2018), inverteram a ordem dos tratamentos, colocando a EC como pré-tratamento do biofiltro. Nesse arranjo, 37% da DQO foi removida na EC. Fracionando-se a DQO, os pesquisadores mostraram que com a EC, 23,5% da DQO insolúvel e 71,3% dos ácidos húmicos foram removidos. No entanto, a etapa eletroquímica não foi eficiente na remoção de compostos hidrofílicos e ácidos fúlvicos, removendo apenas 4,4% e 11,9% desses compostos, respectivamente. No biofiltro, a amônia foi completamente removida (> 99%) e a remoção de DQO solúvel foi de 42%. Nessa configuração, a amônia gerada na EC foi assimilada no biofiltro, assim como parte da matéria orgânica não removida no processo eletroquímico.

Para definir a melhor combinação dos processos eletroquímico e biológico, SZPYRKOWICZ *et al.* (2005) compararam diferentes combinações (apenas EO, apenas processo biológico e a combinação da EO com biológico) e concluíram que em um sistema com a EO como único processo de tratamento, a área da planta da unidade de tratamento seria reduzida em 95% quando comparado com o processo biológico sozinho. No entanto, essa configuração iria requerer um alto custo energético em detrimento da redução de área. Na configuração da EO como pós-tratamento de um sistema de lodo ativado, a área da planta seria reduzida em 80% e o consumo energético seria menor, uma vez que parte dos poluentes seria assimilada na etapa biológica.

Há diversas combinações de processos eletroquímicos e biológicos no tratamento de efluentes. A melhor combinação desses processos depende do tipo de efluente a ser tratado bem como da carga e das características dos poluentes presentes e seus subprodutos formados, uma vez que os produtos intermediários do processo eletroquímico podem tanto beneficiar como inibir o processo biológico.

### 3.6.1 Aplicações do tratamento eletroquímico como pré-tratamento de processos biológicos

A combinação dos tratamentos biológicos e eletroquímicos tem se destacado cada vez mais e tem sido considerada uma interessante alternativa no tratamento de efluentes complexos. Na eletrólise, ocorre a oxidação de cadeias longas e complexas, convertendo compostos recalcitrantes em intermediários mais biodegradáveis (HANAFI, BELAOUFI, *et al.*, 2011, SOLOMAN, AHMED BASHA, *et al.*, 2009). Esses compostos intermediários são principalmente moléculas pequenas de ácidos carboxílicos que podem ser substratos aos microrganismos em um tratamento biológico posterior (LIU, ZHAO, *et al.*, 2010). Nesse contexto, é possível remover matéria orgânica recalcitrante de efluentes complexos por meio da combinação de tratamentos eletroquímicos e biológicos (DIA, DROGUI, *et al.*, 2018, SENTHILKUMAR, BASHA, *et al.*, 2012).

FONTMORIN *et al.* (2013) avaliaram o processo combinado, EO seguida de tratamento biológico, na remoção de pesticida clorado, usando uma solução de ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Um reator eletroquímico de fluxo contínuo, utilizando feltro de grafite, como catodo e anodo, foi utilizado no pré-tratamento. O efluente então foi submetido a um processo de lodo ativado de longa duração. Os autores observaram o aumento da relação DBO/DQO de 0,04 para 0,25 com o tratamento eletroquímico, indicando que os compostos intermediários produzidos na EO são mais biodegradáveis. Com a aplicação da EO como pré-tratamento, o tempo necessário para o tratamento biológico diminuiu. Depois de 2 dias de tratamento biológico, ocorreu a completa degradação de clorohidroquinona, subproduto do 2,4-diclorofenoxiacético, enquanto que no efluente sem o pré-tratamento a mineralização iniciou apenas após 7 dias.

FONTMORIN *et al.* (2014), tratando efluente de pesticida comercial U46D® composto principalmente de ácido 2,4-diclorofenoxiacético e sal de dimetilamina por meio do mesmo processo utilizado por FONTMORIN *et al.* (2013), não observaram aumento da biodegradabilidade na etapa eletroquímica devido à presença dos sais de dimetilamina. Entretanto, observaram elevada remoção de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, sendo que a EO promoveu um aumento na taxa de mineralização no tratamento biológico.

LIU *et al.* (2010), no tratamento de efluente com pesticida, combinaram EO e biofiltro. O efluente foi primeiramente tratado por EO, submetido posteriormente ao tratamento biológico e então recirculado. A relação DBO/COT aumentou de 0,0057 para 1,17, e a toxicidade foi reduzida em 40% em 3 horas, mantendo-se a atividade dos microrganismos no biofiltro. A eficiência de mineralização obtida no processo integrado foi pelo menos 40% maior do que a obtida no tratamento apenas com a EO (para uma mesma remoção de COT). O consumo energético utilizando o sistema integrado foi de 53,3 kWh/m<sup>3</sup> em 5 h de tratamento, sendo 44,5% menor que a EO como única etapa.

BARRERA *et al.* (2009) avaliaram a eficiência da EC e coagulação química como pré-tratamento na remoção de compostos refratários de efluente industrial. O estudo mostrou que a remoção de DQO na EC e na coagulação química foram próximas, em torno de 50%. Entretanto, comparando as eficiências com a quantidade de lodo gerada, a EC apresentou melhor desempenho que a coagulação convencional. Além de ser gerado em uma quantidade menor, o lodo da EC foi mais compacto. Dessa forma, a EC foi combinada com o processo biológico, sendo observada uma eficiência global de remoção de DQO de 68%.

SOLOMAN *et al.* (2009) investigaram o aumento da biodegradabilidade de efluente de papel e celulose com um pré-tratamento eletroquímico, utilizando eletrodos de aço. Depois de otimizar os parâmetros (densidade de corrente: 112,9 A/m<sup>2</sup>, tempo de eletrólise: 6,9 min e pH: 7,3), a biodegradabilidade (razão DBO/DQO) aumentou de 0,11 para 0,46. As remoções de DQO e cor no tratamento eletroquímico foram de 55 e 87%, respectivamente. Com o sistema proposto, o pré-tratamento poderia reduzir a área da planta do tratamento biológico posterior, uma vez que mais da metade da matéria orgânica já seria removida no processo eletroquímico. Além disso, a eficiência do processo biológico seria melhor, pois a biodegradabilidade do efluente aumentou após o tratamento eletroquímico.

KE *et al.* (2013) investigaram a combinação de EO com um biorreator integrado (anaeróbio/anóxico + aeróbio) no tratamento de efluente de uma fábrica de ácido ascórbico (vitamina C). O pré-tratamento eletroquímico foi utilizado para quebrar grupos funcionais cromóforos e aumentar a biodegradabilidade. A relação DBO/DQO aumentou de 0,07 para 0,24, mas a concentração de COT permaneceu quase a mesma, indicando que os grupos cromóforos foram quebrados na EO, mas não totalmente mineralizados.

GONG *et al.* (2014) avaliaram a EC como pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade de efluente de fabricação de fibras acrílicas. O efluente continha compostos orgânicos aromáticos, parafinas alifáticas e outros compostos orgânicos. A relação DBO/DQO aumentou de 0,02 para 0,35. Os autores atribuíram esse aumento à remoção de compostos orgânicos refratários com alto peso molecular na EC, que por sua vez foram convertidos a moléculas menores e mais biodegradáveis.

BABU *et al.* (2011) utilizaram EO e tratamento biológico no tratamento de efluente da indústria têxtil. Na EO foi utilizada uma malha de titânio revestido com RuO<sub>2</sub> como anodo e aço inoxidável como catodo. No tratamento biológico, 4 microrganismos foram testados (*Pseudomonas putida*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Bacillus cereus*, e *Trichoderma viridae*). As remoções de DQO e cor na EO foram 70 e 81%, respectivamente, os compostos orgânicos aromáticos foram degradados a compostos alifáticos, que são mais biodegradáveis. No tratamento biológico, a maior eficiência ocorreu utilizando *Pseudomonas putida*, para a qual 92 e 95% da cor e DQO foram removidas, respectivamente. Os valores da varredura no espectro UV-vis indicaram que o corante azo foi degradado no tratamento proposto. Entretanto, o tratamento biológico proposto pelos autores ocorreu durante 5 dias em microtubos com microrganismos isolados, sendo necessários mais estudos utilizando reatores de fluxo contínuo em escala de bancada e piloto para escalonamento do sistema.

SENTHILKUMAR *et al.* (2012) investigaram os tratamentos eletroquímico (EO) e biológico em sistemas individuais, combinados em sequência e integrados em um único reator, avaliando a remoção de DQO e cor de efluente contendo o corante reativo Procion escarlate. Em relação ao tratamento individual, 80% da DQO e 97,9% da cor foram removidas na EO (densidade de corrente: 10,25 A/dm<sup>2</sup>) enquanto que, no tratamento biológico, foram alcançadas remoções de 50 e 42,4% de DQO e cor, respectivamente. A toxicidade do corante dificultou e inibiu a atividade bacteriana. Sendo assim, o tratamento integrando a EC e o processo biológico em um único reator reduziu, respectivamente, 80 e 96,4% da DQO e cor (densidade de corrente: 6,84 A/dm<sup>2</sup>). Já combinando os 2 processos em sequência, 90% da DQO e 98% da cor foram removidas (densidade de corrente: 10,25 A/dm<sup>2</sup>).

De um modo geral, efluentes complexos requerem elevados tempos de eletrólise e densidades de corrente para degradar compostos orgânicos recalcitrantes a

intermediários não tóxicos e biodegradáveis. TORRES *et al.* (2003) avaliaram a EO no tratamento de efluente industrial contendo o composto 5-amino-6-metil-2-benzimidazolona (AMBI). Durante as primeiras 3 horas de eletrólise (densidade de corrente: 24 mA/cm<sup>2</sup>), a toxicidade do efluente aumentou e a biodegradabilidade manteve-se constante. Entretanto, depois de 4 horas, a toxicidade foi totalmente removida e a biodegradabilidade, medida pela relação DBO/DQO, aumentou para valores próximos a 1. De acordo com os autores, intermediários tóxicos e não biodegradáveis, como cloretos orgânicos e quinonas, foram produzidos e então degradados. Após 4 horas de eletrólise, o efluente poderia seguir para um tratamento biológico para completa mineralização.

PEZIAK-KOWALSKA *et al.* (2019) aplicaram a EO seguida de tratamento biológico por lodo ativado para remoção de herbicidas iônicos, avaliando a influência do comprimento da cadeia carbônica do herbicida (n = 8, 10, 12, 14, 16, 18) na eficiência de remoção. Após 3 horas de eletrólise, a eficiência variou de 17% (cadeias com 8 carbonos, C8) a 60% (C14 e C16). Quanto maior a cadeia carbônica do herbicida, maior foi a eficiência de remoção. Os autores atribuíram esse resultado à maior área de contato entre os eletrodos e à cadeia carbônica. Além disso, com a EO, a eficiência do tratamento subsequente foi maior, variando de 28% (C8) a 57% (C14 e C16) depois de 28 dias de tratamento biológico. Já nas soluções não tratadas por EO, a eficiência de mineralização do tratamento biológico variou apenas de 0 a 8%.

Em alguns tipos de efluentes o tratamento biológico já é empregado, no entanto, um pré-tratamento eletroquímico pode melhorar a eficiência global. HANAFI *et al.* (2011) empregaram um pré-tratamento por EC em efluente de produção de azeite de oliva seguido de tratamento biológico utilizando uma linhagem selecionada de *Aspergillusniger van Tieghem*. Com o tratamento biológico sozinho, depois de 10 dias de tratamento, foram alcançadas remoções máximas de DQO e fenóis de 63,5 e 56,44%, respectivamente. No efluente tratado apenas por EC, a redução de DQO foi 60,7% e de fenóis 76,44%. Já a eficiência dos processos combinados foi de 78,5 e 91,6% na remoção de DQO e fenóis, respectivamente. Em relação à toxicidade utilizando sementes de trigo (*Triticum durum*), o índice de germinação foi 0% no efluente bruto, 39% após o tratamento biológico, 50% após a EC e 106% (índice maior que o controle realizado com

solução contendo os minerais e nutrientes essenciais para a germinação da semente) após o tratamento combinado.

Objetivando a melhoria do processo de digestão aeróbia de lodo proveniente de tratamento de lodo ativado, SONG *et al.* (2010) utilizaram a EO com eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub>. Imagens de microscopia eletrônica indicaram que os flocos biológicos foram quebrados pela EO. Assim, substâncias intracelulares (carboxilatos, proteínas e polissacarídeos) foram solubilizadas no meio e se tornaram disponíveis aos microrganismos na etapa biológica. O pré-tratamento eletroquímico aumentou a biodegradabilidade fazendo com que a etapa biológica demandasse um menor TRH.

ARELLANO-GONZÁLEZ *et al.* (2016) investigaram um sistema combinado eletroquímico-biológico na remoção de 2-clorofenol. O efluente foi pré-tratado eletroquimicamente, de modo que 2-clorofenol fosse transformado em fenol, então o efluente foi submetido a um biorreator mantido em condições anóxicas para desnitrificação. Após 180 min de eletrólise, o 2-clorofenol foi completamente transformado em fenol. No biorreator, o fenol foi utilizado como única fonte de carbono, a mineralização do fenol ocorreu junto à redução de nitrato a nitrogênio molecular via desnitrificação. O tempo total de mineralização foi de 7,5 h, enquanto que o tempo necessário para um tratamento biológico como única etapa seria maior (1,2-2 dias).

No tratamento de efluentes complexos com elevada concentração de matéria orgânica, o tratamento eletroquímico também foi utilizado para remover parcialmente a matéria orgânica antes do tratamento biológico. BASHA *et al.* (2009) submeteram um efluente industrial com DQO de 17000 mg/L ao tratamento eletroquímico e posteriormente ao tratamento biológico. Primeiramente, os autores compararam a EC e EO aplicando várias densidades de corrente ao longo de 7 horas de eletrólise. Na EO, 79% da DQO foi removida, deixando um residual de 3600 mg/L. Já com a EC, a remoção máxima foi 59%, utilizando a densidade de corrente de 80 A/m<sup>2</sup>. No tratamento biológico, o efluente foi eletroquimicamente pré-tratado por diferentes cargas elétricas, e então foram testados os microrganismos *B. subtilis*, *P. aeruginosa* e *P. vulgaris*, durante 120 h. A remoção máxima ocorreu com a aplicação da carga elétrica de 3,5 Ah/L e pelo menos 80% de redução da DQO foi obtida no tratamento combinado em todas as condições avaliadas.

A Tabela 1 mostra um resumo dos principais estudos em que o tratamento eletroquímico foi empregado como pré-tratamento ao processo biológico objetivando o aumento da biodegradabilidade.

Tabela 1- Trabalhos com EC ou EO empregados a montante do tratamento biológico

<b>Autores</b>	<b>Efluente</b>	<b>Tratamento</b>	<b>Eletrodo</b>	<b>Melhores condições</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>C<sub>0</sub>(mg/l)</b>	<b>Remoção (%)</b>
<b>Ke et al. (2013)</b>	Vitamina C	EO + biorreator integrado anaeróbio/anóxico + aeróbio	Grafite, aço inox	15min pH 4 $J: 500A/m^2$ TRH <sub>Bioreator</sub> 10 h	DQO amônia NT	204-327 10,2-27,3 40,4-60	55 80 84
<b>Isik et al. (2020)</b>	Processamento de pistache	EC ou EO Tratamento com fungos	Al, Al Fe, Fe aço inox, aço inox BDD, SS	BDD/aço inox $J: 300 A/m^2$ ET: 240 min Tempo de incubação: 8 dias	COD Fenol	25,315 3205	90,1 88,7
<b>Yahiaoui et al. (2014)</b>	Corante amarelo (BY28)	EO + Lodo ativado	Pb/PbO <sub>2</sub> , platina	$50 \leq T \leq 60 \text{ } ^\circ\text{C}$ $81 \leq J \leq 250A/m^2$ agitação: 720 rpm	BY28 COT	134 -	96 <sub>EO</sub> 93 <sub>Comb</sub>
<b>Wang et al. (2015)</b>	Processo de coqueificação	EO + Filtro biológico aerado	BDD, aço inox	Tempo:45min $J:750 A/m^2$	DQO DBO N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> DQO	190-255 10,3-15,23 5,2-7,6 21,1-29,4 -	48,7 <sub>EO</sub> 63,82 <sub>EO</sub> 21,15 <sub>EO</sub> 2,57 <sub>EO</sub> 24,45 <sub>bio</sub>

				TRH:13.08 h	DBO N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	- - -	70,5 <sub>bio</sub> 87,69 <sub>bio</sub> 61,8 <sub>bio</sub>
<b>Yahiaoui et al. (2013)</b>	Solução contendo azul de metileno	EO + lodo ativado	Pb/PbO <sub>2</sub> , platina	41 ≤ T ≤ 60 C° 106 ≤ J ≤ 250 A/m <sup>2</sup> agitação: 720 rpm	[MB] COT COT	134 - -	95,6 <sub>EO</sub> 59 <sub>bio</sub> 92 <sub>Comb</sub>
<b>Salles et al. (2010)</b>	Solução de pesticida organofosforado	EO + lodo ativado	feltro de grafite	Potencial do eletrodo: -1,3 V/SCE) vazão: 1mL/min TRH <sub>Bio</sub> : 18 dias	EC <sub>50</sub> Microtox BOD/COD Mineralização	de 7% de 0,19	para 58% para 0.42 97
<b>Grafias et al. (2010)</b>	Processamento de óleo de oliva	EO + <i>wetlands</i> construídos	BDD	corrente: 20 A tempo de eletrólise: 360 min TRH <sub>Bio</sub> : 3 dias	COD Cor EC50 (%)	9740 16450 3,8	81 58 3,4 <sub>EO</sub> 26 <sub>Bio</sub>
<b>Antony e Natesan (2012)</b>	Papel e celulose	EC + lodo ativado	Aço, SS	J:25 A/m <sup>2</sup> Tempo: 0.58h      pH <sub>EO</sub> :9,7 TRH <sub>bio</sub> :1 dia pH <sub>bio</sub> :7.3	pretratamento aumento da Biod. Cor Combinado DQO	de 0,14 1288 1230	para 0,45 96,1 <sub>EC</sub> 80
		EO + lodo ativado	Ti, SS	J:87 A/m <sup>2</sup> Tempo de eletrólise: 1.75 h pH <sub>EO</sub> :8,5      TRH <sub>bio</sub> :1dia pH <sub>bio</sub> :7,2	pretratamento aumento da Biod. Cor Combinado	de 0,14 1288	para 0,53 98 <sub>EO</sub>

					DQO	1230	80
		EC/EO + lodo ativado	Aço, SS Ti, SS	$J_{EC}: 100 \text{ A/m}^2$ Tempo EC: 34,4 min $pH_{inicial_{EC}}: 7,68$ $J_{EO}: 150 \text{ A/m}^2$ Tempo EO: 90,5 min $pH_{inicial_{EO}}: 7,7$ $TRH_{Bio}: 521 \text{ min}$ $pH_{inicial_{bio}}: 7,1$	pretratamento aumento da biod. Cor Combinado DQO	de 0,14 1288 1230	para 0,55 97,1 90
<b>Saidi et al. (2013)</b>	Sulfametazina	Investigação da biodegradabilidade	grafite	1,6 V/SCE Vazão: 1 mL/min	Degrad. <sub>STM</sub> BBO/DQO [Sulfametazina]	- de 0,08 50	94 <sub>EO</sub> para 0,58
<b>Saidi et al. (2014)</b>	Metronidazol	EO + lodo ativado	grafite	-1,2 V/SCE Vazão: 1 mL/min [titanoceno] <sub>catalisador</sub> : 20 mg/L	BOD/COD COT	de 0,07 44,3 44,3	para 0,42 <sub>ER</sub> 19,6 <sub>ER</sub> 85 <sub>Comb</sub>
<b>Rodriguez et al. (2016)</b>	Refinaria de petróleo	EC + biorreator aeróbio de leito fixo	Al, Al	tensão: 6,5 V [NaCl]: 0,1 M 4 eletrodos	DBO/DQO DQO Hidrocarbonetos	de 0,015 19440 10200	para 0,5 88 <sub>EC</sub> 95 <sub>Comb</sub> 80 <sub>EC</sub> 98 <sub>Comb</sub>

### 3.6.2 Aplicações do processo eletroquímico como tratamento avançado para polimento de efluentes tratados biologicamente

O tratamento biológico é amplamente empregado no tratamento de efluentes que contêm matéria orgânica devido a uma série de vantagens já mencionadas. Porém, apenas a fração biodegradável da matéria orgânica é removida no processo biológico. Dessa forma, os efluentes complexos tratados biologicamente ainda contêm quantidades significativas de matéria orgânica recalcitrante e compostos inorgânicos, dependendo de suas características. Portanto, um tratamento posterior é requerido para polir o efluente e atender aos parâmetros de lançamento.

DENG *et al.* (2018) utilizaram a EC seguida de EO no tratamento de lixiviado já tratado por processos biológicos. Os autores investigaram o aumento da biodegradabilidade e avaliaram a remoção de DQO e nitrogênio total (NT). O sistema era composto por anodos de Fe no reator de EC e Ti/RuO<sub>2</sub> no reator de EO, o cátodo de ambos reatores era composto por uma liga de Cu/Zn. Com a EC seguida de EO, foram alcançadas remoções de DQO e amônia de 90,9 e 90,2%, respectivamente. Pelas análises de varredura no espectrofotômetro na região UV-vis (190 – 400 nm), houve também uma diminuição do peso molecular e aromaticidade das substâncias e aumento da biodegradabilidade.

Já no trabalho realizado por FERNANDES *et al.* (2014), utilizando diferentes materiais de eletrodos na EO para a remoção de nitrogênio e matéria orgânica de lixiviado pré-tratado biologicamente, foi observado que a biodegradabilidade não aumentou devido à matéria orgânica remanescente ser mais difícil de degradar e ser menos biodegradável.

VILAR *et al.* (2018) investigaram o tratamento de vinhaça de cana-de-açúcar utilizando um processo combinado, a biodegradação pelo fungo *Pleurotussajor caju* seguido de EO. Os autores observaram atividade das enzimas manganês peroxidase e lacase depois de 15 dias de fermentação, alcançando elevadas remoções de cor (97%), turbidez (99%), DQO (50,6%) e COT (57,3%). Na EO, em condições otimizadas, a toxicidade alcançou 0% para *Lactuca sativa* e *Raphidocelis subcapitata*. A eficiência de remoção de DQO e COT foi de 66 e 61%, respectivamente, enquanto a cor foi removida completamente.

CARBONERAS *et al.* (2020) combinaram os tratamentos biológico e eletroquímico no tratamento de pesticida comercial à base de oxifluorfeno. Em biorreatores de 500 mL com diferentes concentrações de oxifluorfeno, foram adicionados 5 mL de inóculos já aclimatados, os reatores eram abertos e agitados por barras magnéticas (150 rpm). No biorreator, 90% do oxifluorfeno foi removido, e a EO, com eletrodos de BDD, foi aplicada para oxidar os intermediários da biodegradação e poluentes remanescentes.

ZHU *et al.* (2011) utilizaram a EO para tratar efluente industrial com corante, o qual foi previamente tratado por coagulação seguida de tratamento anaeróbio em reator UASB, reduzindo a DQO de 7000 para 532 mg/L. No tratamento por EO, utilizando eletrodo de Nb/BDD (20 mA/cm<sup>2</sup>), a DQO foi reduzida a 99 mg/L. A análise dos compostos por cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massas (GC-MS) antes e após o tratamento indicou que compostos tóxicos com altos pesos moleculares foram convertidos em cadeias curtas com menor toxicidade como ácidos carboxílicos e alcanos de cadeia curta.

No pós-tratamento de efluente da indústria de laticínios previamente tratado em biorreator aeróbio de leite empacotado, MARKOU *et al.* (2017) avaliaram a EO, variando o material dos eletrodos, densidade de corrente, eletrólitos, pH, tempo de eletrólise, temperatura e DQO inicial. Com a densidade de corrente de 100 mA/cm<sup>2</sup> em 360 min de eletrólise, utilizando eletrodos de Ti/ IrO<sub>2</sub> e 0,2 M de NaCl, foi alcançada a completa remoção da DQO (que era 3700 mg/L), já a remoção completa de cor tinha sido alcançada em menos de 60 min.

SHAN *et al.* (2017) investigaram o tratamento avançado por EO de efluente de etanol celulósico pré-tratado biologicamente, utilizando eletrodos de Sb dopados com Ti/SnO<sub>2</sub>, variando a densidade de corrente, pH inicial e os eletrólitos. A completa remoção de cor, 85% de remoção de DQO e 69,1% de remoção de carbono orgânico dissolvido foram alcançadas nas condições ótimas (densidade de corrente: 20 mA/cm<sup>2</sup>, pH: 5 e 0.1 M de NaCl como eletrólito em 150 min). A formação de subprodutos da cloração foi baixa, a concentração final de trihalometanos foi 263 mg/L, sendo que o clorofórmio foi o principal trihalometano formado.

O pré-tratamento biológico reduz o consumo de energia na etapa eletroquímica. Uma vez que parte dos poluentes já foi removida no biorreator, a densidade de corrente necessária no reator eletroquímico é menor. DEL MORO *et al.* (2016), no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, compararam o tratamento apenas por EO com o tratamento combinado (biofiltro seguido de EO). O lixiviado bruto foi tratado por 240 minutos, utilizando eletrodos de titânio revestido com uma liga de metais (Ir, Ru, Pt, Ta e Rh), aplicando-se a densidade de corrente de 200 mA/cm<sup>2</sup>. Nessas condições, a DQO foi menor que 500 mg/L (limite para descarte no sistema de esgotamento sanitário de acordo com a legislação italiana). Já no tratamento combinado, a densidade de corrente de 83 mA/cm<sup>2</sup> em 240 min já foi suficiente para alcançar os mesmos valores de DQO.

PANIZZA *et al.* (2006) investigaram o tratamento de efluente de um complexo industrial contendo elevadas concentrações de sulfonatos aromáticos e outros compostos recalcitrantes, com a combinação de biorreator em suspensão com *airlift* seguido de EO com eletrodos de BDD. Utilizando apenas a EO, a mineralização do efluente aconteceu após 4 horas, consumindo 80 kWh/m<sup>3</sup>, enquanto que, com os processos combinados, o tempo de eletrólise e o consumo energético da EO diminuíram para 3h e 61 kWh/m<sup>3</sup>, respectivamente.

LING *et al.* (2016) utilizaram um reator de EO multicelular, com eletrodos de uma malha de Ti/PbO<sub>2</sub> como anodo e aço inox como catodo, para polimento de efluente têxtil. Aplicando a densidade de corrente de 12 mA/cm<sup>2</sup> e 30 min de eletrólise, os valores de DQO reduziram de 238–249 mg/L para 43–54 mg/L. O tratamento eletroquímico foi uma excelente alternativa como pós-tratamento de efluente biologicamente tratado, acarretando em um efluente final de qualidade.

Na Tabela 2, são apresentados mais estudos e detalhes dos principais trabalhos em que processos biológicos foram empregados antes do eletroquímico no tratamento de diversos tipos de efluentes.

Tabela 2- Principais trabalhos que utilizaram o tratamento eletroquímico como polimento de efluentes tratados biologicamente.

Autores	Efluente	Tratamento	Eletrodo	Melhores condições	Parâmetros	C <sub>o</sub> (mg/l)	Remoção (%)
<b>Vilar et al. (2018)</b>	Vinhaça	Degradação pelo fungo <i>Pleurotussajorcaju</i> + EO	Ti/(RuO <sub>2</sub> ) <sub>0.7</sub> (IrO <sub>2</sub> ) <sub>0.1</sub> (Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.2</sub> E DSA	Fermentação: 15 dias Tempo de eletrólise: 3 horas <i>J</i> : 250 A/m <sup>2</sup> NaCl: 0.025 M DSA	Cor Turbidez DQO COT Toxicidade	- 941 11076 4223	97 99 50,6 57,3 0% inibição.
<b>Garcia-Segura et al. (2015)</b>	Esgoto sanitário	Desnitrificação biológica + EO	BDD, açoinox	<i>J</i> : 196 A/m <sup>2</sup> Tempo de eletrólise: 2 horas pH: 3	DQO	-	100
<b>Tatoulis et al. (2016)</b>	Processamento de azeitona preta	Tratamento aeróbio + EO	BDD, açoinox	Carga orgânica: 7500 mg <sub>DQO</sub> /L. d <i>J</i> : 187.5 mA/cm <sup>2</sup> Tempo: 180-240 min	DQO Fenol DQO Fenol	7500 2900-6700 7500 2900-6700	96,5 <sub>bio</sub> 64,5 <sub>bio</sub> 100 <sub>comb</sub> 100 <sub>comb</sub>
<b>Katsoni et al. (2014a)</b>	Laticínio	UASB + EO	BDD, BDD	TRH: 3 dias EO: 4 h I=18A [NaCl]: 1,7 g/L	DQO	6000	89 <sub>UASB</sub> 100 <sub>UASB+EO</sub>
<b>Katsoni et al. (2014b)</b>	Processamento de óleo de oliva	UASB + EO	BDD, BDD	TRH: 3 dias EO: 4 h Salinidade: 0,33% 18 A	DQO DQO após UASB Cor	(5-2) x10 <sup>3</sup> (2-1) x10 <sup>3</sup> (2.3-4)x10 <sup>3</sup> 1000 3450-3600	52,8 <sub>UASB</sub> 33,3 <sub>UASB</sub> 65 <sub>UASB</sub> 100 <sub>EO</sub> 97 <sub>EO</sub>

<b>Chandras ekaran et al. (2019)</b>	Curtume	aeróbio + EO	Ti-TiO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub>	TRH: 3 dias Tempo: 60 min <i>J</i> : 200 A/m <sup>2</sup>	DQO COT	3300 1228	100 65-77
<b>Wang et al. (2014)</b>	Processo de coqueificação	Tratamento biológico + EO	BDD, aço inox	Tempo: 1,5 h Espaço ente eletrodos: 1cm <i>J</i> : 750 A/m <sup>2</sup>	DQO	220	79,2
<b>Grafias et al. (2010)</b>	Óleo de oliva	Wetlands contruídos + EO	BDD	corrente: 20 A tempo: 360 min TRH <sub>Bio</sub> : 3 dias	DQO Cor CL 50(%) ( <i>V.fischeri</i> )	9740 16450 3,8 <sub>Bio</sub> 3,8 <sub>Comb</sub>	95 94 45 Não tóxico

### 3.6.3 Considerações e perspectivas

A combinação de diversas tecnologias é uma prática comum no tratamento de efluentes. Como pôde ser observado, o tratamento biológico é amplamente utilizado no tratamento de efluentes orgânicos complexos. Entretanto, quando empregado como etapa única de tratamento, o processo biológico requer elevados TRHs, o que acarreta em grandes áreas de tratamento e volumes de biorreatores, gerando maiores custos com aeração. Além disso, em alguns casos, os processos biológicos como etapa única não são capazes de assimilar e degradar as moléculas complexas presentes na forma de matéria orgânica refratária.

No tratamento eletroquímico, matrizes orgânicas complexas com macromoléculas de cadeias longas podem ser convertidas em compostos com baixo peso molecular ou ser totalmente mineralizadas a CO<sub>2</sub>. Em uma etapa biológica posterior, essas moléculas mais simples podem servir como substratos e nutrientes para os microrganismos e serem degradadas (ISIK, ARIKAN, *et al.*, 2020, LIU, ZHAO, *et al.*, 2010, SOLOMAN, AHMED BASHA, *et al.*, 2009, ZHU, NI, *et al.*, 2011). Dessa forma, o pré-tratamento eletroquímico pode reduzir o TRH do processo biológico uma vez que a matéria orgânica estará mais biodegradável. Entretanto, essa combinação requer elevadas densidades de corrente, implicando em custos com consumo de energia elétrica.

Além disso, no tratamento eletroquímico, os oxidantes gerados não são seletivos e, quando empregado como pré-tratamento, também degradam os compostos biodegradáveis (TATOULIS, *et al.*, 2016). Dessa forma, o parâmetro-chave que irá influenciar na decisão do tratamento eletroquímico como etapa anterior ou posterior ao biológico é a biodegradabilidade. Se o efluente for biodegradável, a melhor opção é o tratamento eletroquímico posteriormente ao biológico, evitando assim, que a matéria orgânica biodegradável seja degradada por eletrólise.

O tratamento eletroquímico posterior ao biológico é uma etapa de polimento do efluente tratado biologicamente. Nesse caso, os oxidantes gerados eletroquimicamente são capazes de oxidar poluentes que o tratamento biológico não consegue ou iria requerer um tempo maior para degradar, acarretando menores custos, uma vez que parte dos poluentes já foi removida na etapa biológica, e a carga elétrica aplicada será menor.

Por permitir alcançar elevadas eficiências de remoção de uma ampla gama de poluentes, o tratamento eletroquímico é uma tecnologia promissora a ser combinada com o tratamento biológico. Quando aplicado como pré-tratamento, o objetivo principal do tratamento eletroquímico é o aumento da biodegradabilidade pela: remoção de compostos tóxicos, redução da carga orgânica refratária, quebra de moléculas e formação de subprodutos mais biodegradáveis.

Nesse contexto, a combinação dessas tecnologias é uma alternativa interessante, uma vez que integra as vantagens e supera as limitações dos dois processos, aumentando a viabilidade do tratamento (LIU, ZHAO, *et al.*, 2010, MARKOU, KONTOGIANNI, *et al.*, 2017). A combinação das tecnologias tem um grande potencial no tratamento de efluentes complexos. Entretanto, a implementação em escala real ainda requer a superação de algumas limitações como:

- Incertezas em relação aos subprodutos formados na etapa eletroquímica;
- Consumo de energia elétrica;
- Consumo dos eletrodos na EC;
- Elevado investimento inicial dos eletrodos na EO.

O futuro em relação à aplicação de processos eletroquímicos no tratamento de efluentes é promissor. Pesquisadores já estão fazendo importantes contribuições no dimensionamento e projeto de plantas industriais, uma vez que a produção e comercialização desta tecnologia já ocorrem há alguns anos (GARCIA-SEGURA, OCON, *et al.*, 2017). Entretanto ainda são necessários mais estudos sobre:

- Minimização de subprodutos indesejados que, em alguns casos, podem ser mais tóxicos que os poluentes originais. Portanto, deve-se garantir que a formação de tais compostos não ocorra.
- Otimização do consumo de energia elétrica, desenvolvimento e avaliação de novos materiais de eletrodos e análises econômicas detalhadas do processo.
- Adaptações em relação à flutuações de carga e vazão em escalas de bancada e piloto para verificar e resolver limitações e problemas na escala real.

#### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

O presente estudo foi dividido em cinco etapas:

Na primeira etapa, foram realizados os ensaios preliminares utilizando eletrodos de aço-carbono na EC e titânio revestido por dióxido de rutênio (Ti/RuO<sub>2</sub>) na EO. Nesses ensaios, foi utilizado lixiviado de aterro sanitário previamente tratado por processo biológico (biorreator com membranas).

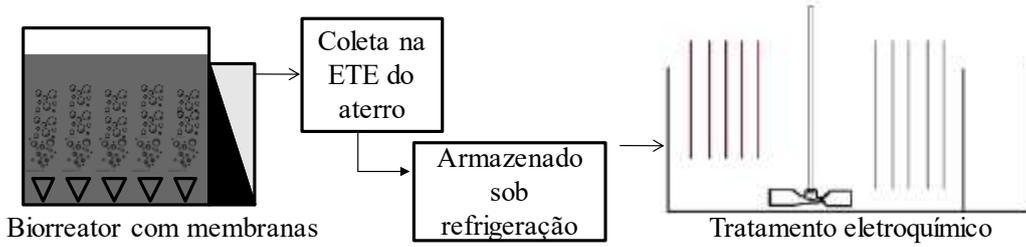
Na segunda etapa, foi estudada a conversão de compostos nitrogenados durante a EO, utilizando uma solução sintética com concentração de nitrogênio amoniacal próxima à encontrada em lixiviado de aterro.

Já na terceira etapa, foram realizados ensaios no reator de EC/EO reconfigurado, agora tratando lixiviado bruto, variando as densidades de corrente aplicadas na EC e na EO e a concentração e fonte de cloretos como eletrólitos para diferentes tempos de eletrólise.

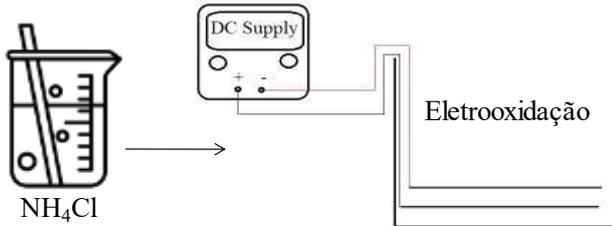
Na quarta etapa, o lixiviado tratado nas condições otimizadas da etapa anterior, foi submetido a um sistema de tratamento biológico anaeróbio (filtro anaeróbio submerso preenchido com suporte esponjoso) seguido de um biorreator aeróbio tipo MBBR. Para fins de comparação, em paralelo, o mesmo sistema biológico de tratamento foi empregado no tratamento do lixiviado bruto, mantendo a mesma carga orgânica de entrada.

Na quinta etapa, foi empregado um sistema MBBR em dois estágios, o efluente desse foi submetido ao tratamento eletroquímico por EC/EO. No esquema mostrado na Figura 1, estão exemplificados, de forma resumida, os processos de tratamento estudados em cada etapa da pesquisa.

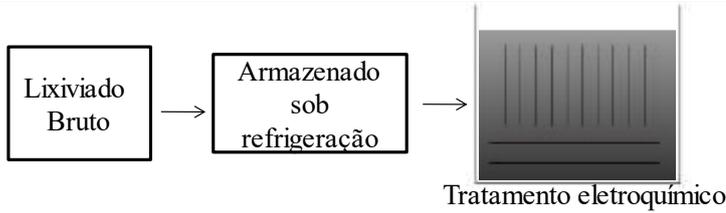
Etapa 1: Pós-tratamento eletroquímico (EC/EO) de lixiviado tratado previamente por BRM



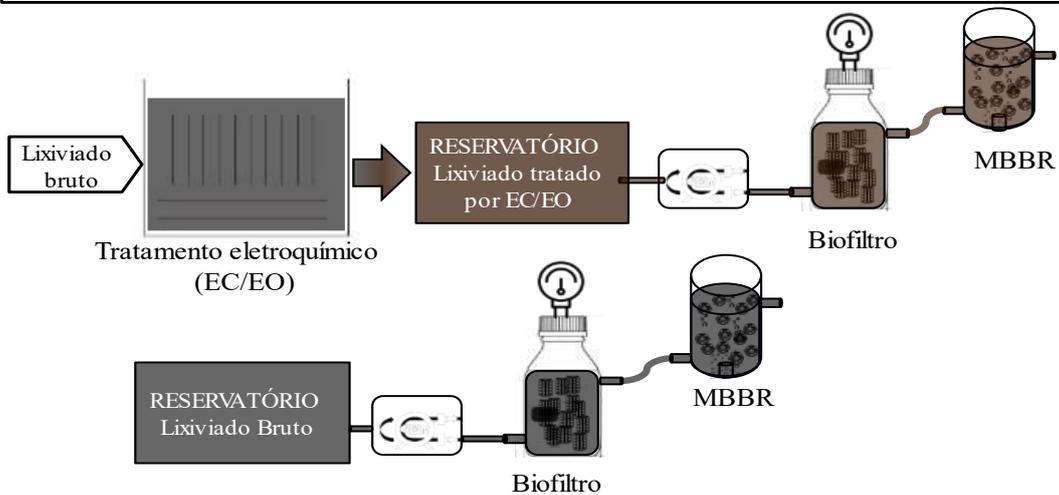
Etapa 2: Conversão de compostos nitrogenados durante a eletrooxidação



Etapa 3: Tratamento de lixiviado bruto por EC/EO combinadas



Etapa 4: Tratamento biológico de lixiviado bruto e pré-tratado eletroquimicamente por biofiltro anaeróbico seguido de MBBR



Etapa 5: Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por MBBR seguido de EC/EO

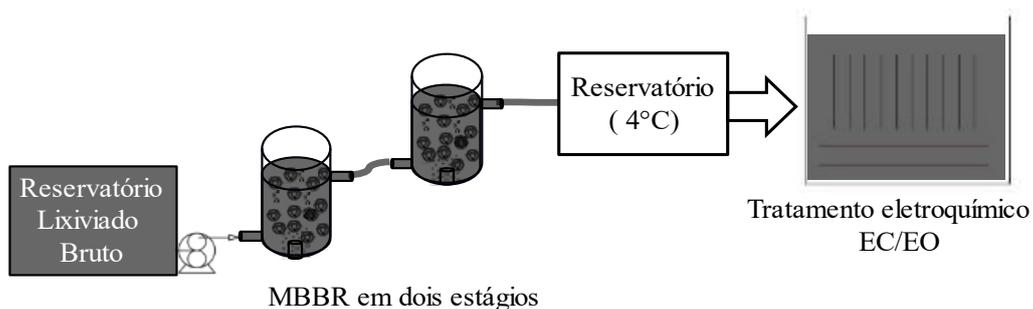


Figura 1- Tratamentos empregados em cada etapa da pesquisa.

### **Lixiviado de aterro sanitário**

O lixiviado foi coletado no aterro de uma cidade na região metropolitana do Rio de Janeiro-RJ. O aterro é de grande porte, tem capacidade de receber 5 mil t/dia de resíduos de quase 3 milhões de pessoas, atendendo a pelo menos 5 municípios da baixada fluminense. O aterro opera desde 2003, com uma área de operação de 610 mil m<sup>2</sup>, o aterro conta com uma estação de tratamento de efluentes (ETE) composta por um tanque de equalização, um biorreator com membranas (BRM) e um sistema de osmose inversa (ORIZON, 2022).

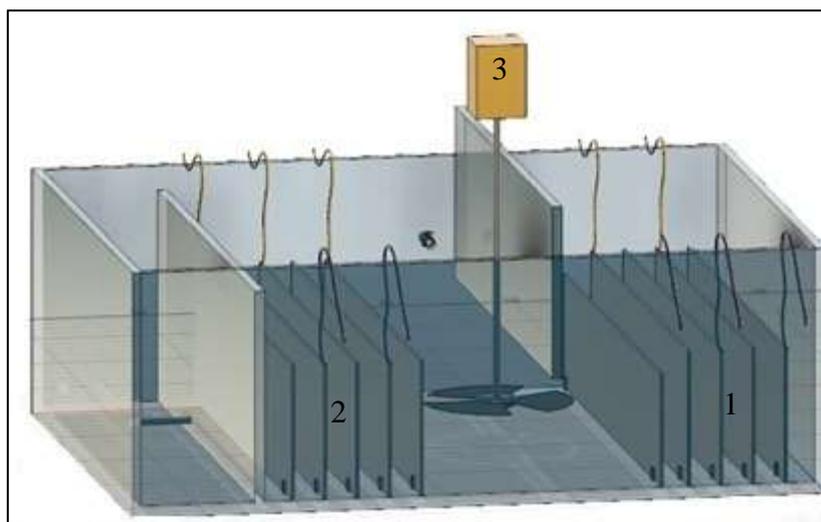
### **Coletas**

A coleta das amostras de lixiviado pré-tratado biologicamente, utilizado na etapa 1, foi realizada na saída do filtrado da membrana de microfiltração do BRM, no dia 26 de agosto de 2019, as amostras foram armazenadas em bombonas de polietileno de alta densidade e mantida sob refrigeração (4°C).

As amostras de lixiviado bruto, utilizado nas etapas 3, 4 e 5, foram coletadas no dia 15 de março de 2022, na entrada do tanque de equalização, armazenadas em bombonas de 20 e 30 litros e mantidas sob refrigeração à 4°C.

#### **4.1 Primeira etapa: Pós-tratamento de lixiviado pré-tratado biologicamente por EC/EO**

O reator eletroquímico (Figura 2) utilizado na primeira etapa foi confeccionado em acrílico, com volume útil de 2,2 L, contendo 5 eletrodos de aço-carbono e 5 eletrodos de TiRuO<sub>2</sub> (3 anodos e 2 catodos) com as dimensões de 14 x 14,5 cm (comprimento x largura), distanciados 1 cm entre si, e dispostos de forma a ficarem suspensos na massa líquida. Durante a eletrólise, o efluente foi mantido sob agitação mecânica para garantir o contato entre o lixiviado, eletrodos, flocos e oxidantes gerados. As dimensões das áreas efetivas dos eletrodos (imersas no lixiviado) eram 14,5 x 4,5 cm para os eletrodos de aço e 14,5 x 6 cm para os eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub>.



1: Eletrodos de aço; 2: eletrodos de TiRuO<sub>2</sub>; 3: agitador mecânico

Figura 2- Desenho esquemático do reator de EC/EO.

O reator foi operado em regime de batelada. Cada colmeia de eletrodos (aço e Ti/RuO<sub>2</sub>) foi conectada a uma fonte decorrente contínua digital de bancada. Foram aplicadas as densidades de corrente ( $J_{EO}$ ) de 200, 300, 400, 500, 600 e 700 A/m<sup>2</sup> aos eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> e os tempos de eletrólise de 15, 30, 60, 90 e 120 min, fixando a densidade de corrente aplicada aos eletrodos de aço ( $J_{EC}$ ) em 119 A/m<sup>2</sup>, como exemplificado no esquema da Figura 2. O lodo flotado era raspado manualmente na parte superior do reator e armazenado no compartimento lateral. Na avaliação do desempenho do processo, foram avaliadas as remoções médias de cor verdadeira e DQO, bem como a variação do pH, condutividade e temperatura com as  $J_{EO}$  aplicadas ao longo do tempo de eletrólise. Tanto os ensaios quanto as análises foram realizados em triplicata. Após a coleta das alíquotas nos tempos pré-definidos, aguardou-se pelo menos 30 min antes das análises, para permitir a sedimentação dos flocos.

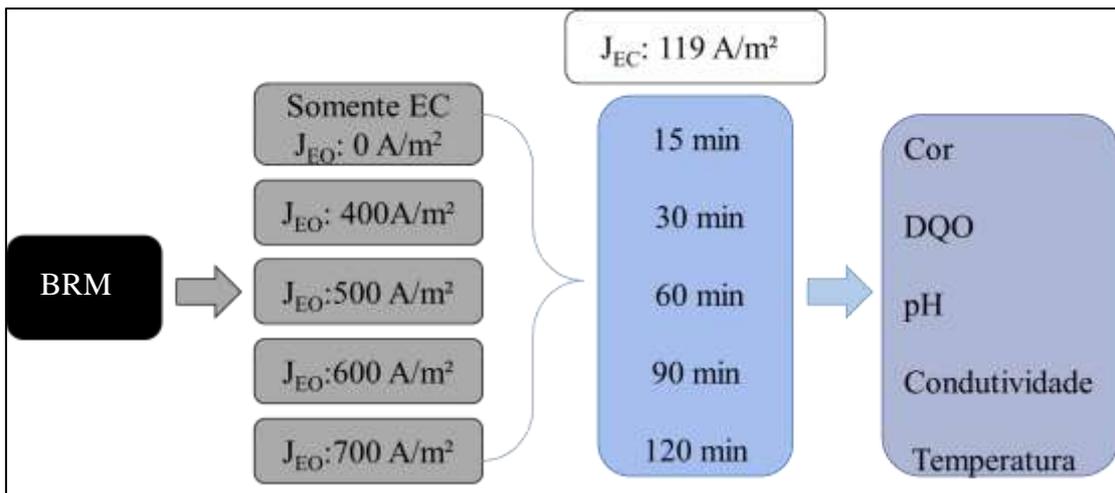


Figura 3- Esquema dos experimentos realizados na primeira etapa, tratando lixiviado previamente tratado por biorreator com membrana (BRM), variando a  $J_{EO}$  e o tempo.

#### 4.2 Segunda etapa: Conversão de compostos nitrogenados durante a eletrooxidação de nitrogênio amoniacal

Objetivando avaliar a influência da densidade de corrente, concentração e tipo de eletrólitos na oxidação do nitrogênio amoniacal e na formação de nitrato durante o processo de EO, foram realizados ensaios em uma solução contendo nitrogênio amoniacal em concentrações próximas às encontradas em lixiviados de aterro sanitário.

##### 4.2.1 Solução de amônia

Para simular um efluente com elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal ( $N-NH_4^+$ ), foi utilizada uma solução de água destilada e cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ), adicionando 3,819 g de  $NH_4Cl$  para cada litro de água destilada. Essa solução continha uma concentração média de  $N-NH_4^+$  de 1000 mg/L, valor típico de lixiviados de aterros sanitários maduros no Brasil (GOMES, 2009).

Os ensaios foram realizados variando a concentração de cloreto. A concentração de cloreto na solução de  $NH_4Cl$  era 2500 mgCl/L. Para se obter as concentrações de 5000, 7500 e 10000 mg Cl/L, foram adicionados 4,06, 8,197 e 12,312 g de NaCl para cada litro de água, respectivamente. Para fins de comparação, foi utilizado o sulfato de amônia ( $(NH_4)_2SO_4$ ) em uma proporção de 4,6552g para cada litro de água destilada, para se obter uma solução isenta de cloretos.

#### 4.2.2 Reator eletrolítico

O reator de eletrolítico utilizado na segunda etapa foi o mesmo da etapa anterior. Entretanto, foram utilizados apenas 2 eletrodos de malha de Ti/RuO<sub>2</sub> nas dimensões 14 x 14,5 cm, agora dispostos no fundo do reator, distanciados 1 cm um do outro, e conectados a uma fonte de tensão como ilustra a Figura 4.

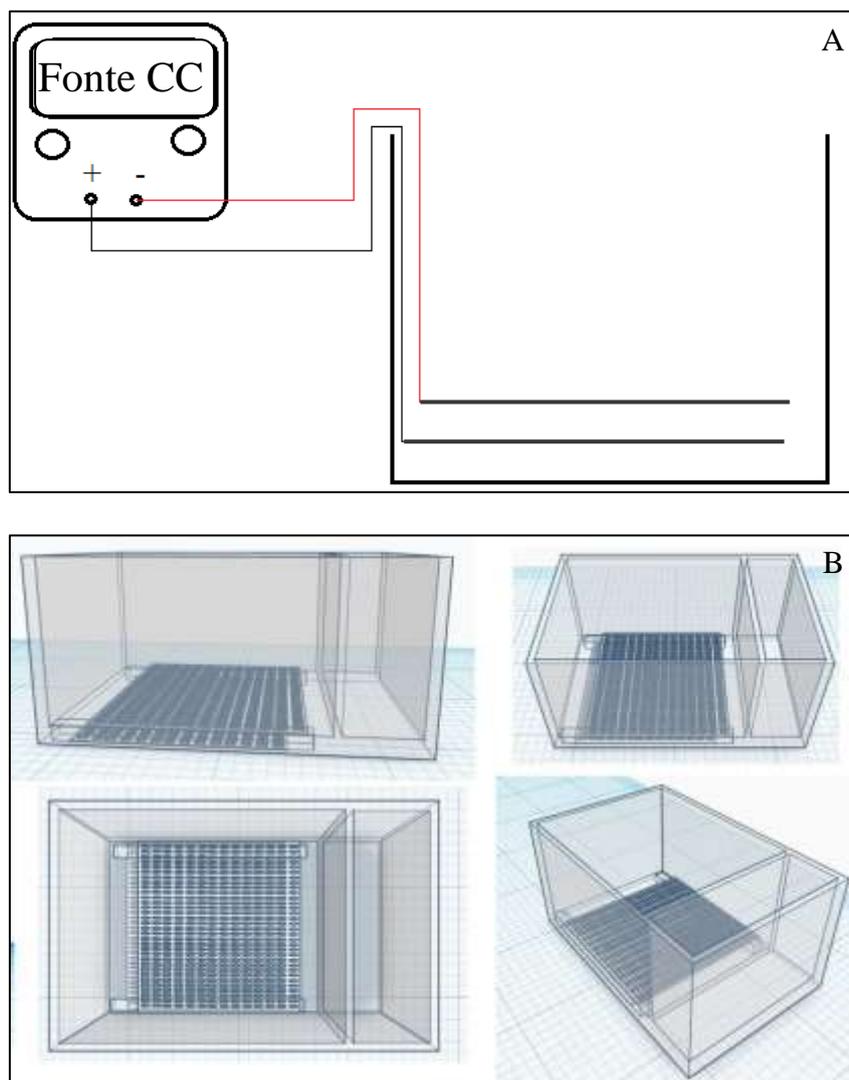


Figura 4- (A) Esquema do reator eletroquímico utilizado; (B) Desenho tridimensional do reator eletroquímico.

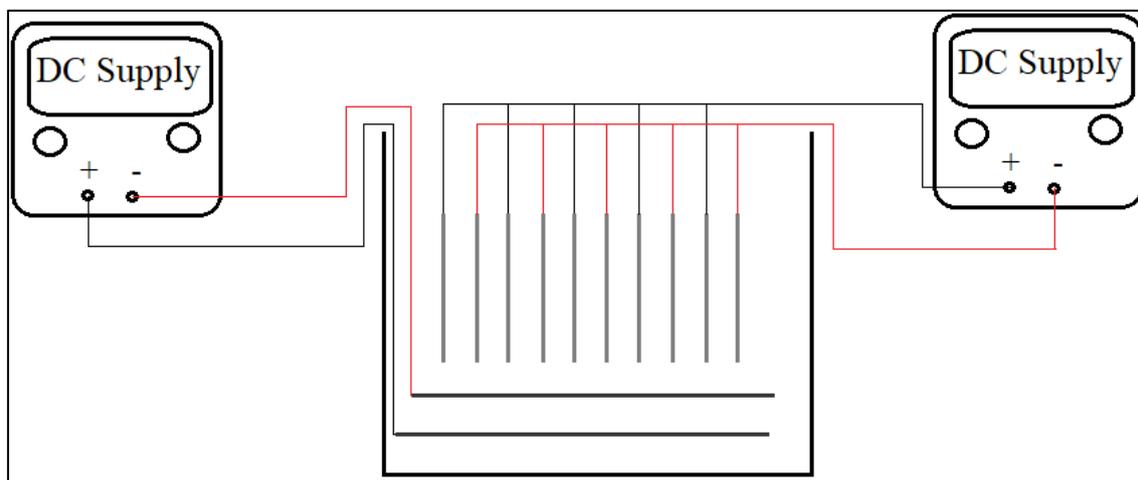
O reator eletrolítico foi operado em regime de batelada. As  $J_{EO}$  de 200, 350, 500, 650 e 800 A/m<sup>2</sup> foram aplicadas e alíquotas foram coletadas a cada 30 min para se avaliar a influência da densidade de corrente e o tempo de eletrólise na conversão dos compostos nitrogenados. Os ensaios com as  $J_{EO}$  de 200 a 500 A/m<sup>2</sup> duraram 240 min. Já os ensaios

de 650 e 800 A/m<sup>2</sup> foram interrompidos após 150 min devido ao aquecimento excessivo da solução e da fiação elétrica que conecta os eletrodos à fonte.

Para avaliar o efeito da concentração de cloretos, foi adicionado NaCl nas proporções já mencionadas e utilizada a  $J_{EO}$  de 500 A/m<sup>2</sup> durante 180 min. Essa condição foi escolhida porque foi a que permitiu obter a maior eficiência de oxidação da amônia sem um aumento tão pronunciado da temperatura. Nos ensaios com a variação do pH, foram utilizadas soluções de NaOH (1M) e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) para atingir os valores de pH de 5, 7, 8 e 9.

#### 4.3 Terceira etapa: EC/EO integrados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário

O efluente utilizado na terceira etapa foi o lixiviado bruto, coletado na entrada do tanque de equalização da ETE. O reator eletrolítico utilizado nessa etapa foi o mesmo utilizado na primeira etapa (confeccionado em acrílico, com volume útil de 2,2 L), porém com a disposição dos eletrodos reorganizada. Como pode ser observado na Figura 5, dois eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> (EO), nas dimensões 14 x 14,5 cm, foram dispostos no fundo do reator, e oito eletrodos de Al (EC) (5 x 14 cm) foram inseridos perpendicularmente aos eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub>. Todos os eletrodos foram distanciados 1 cm entre si.



1: Eletrodos de Al; 2: eletrodos de TiRuO<sub>2</sub>; 3: compartimento de coleta de lodo do sobrenadante; 4: Fonte de tensão regulável de corrente contínua

Figura 5- Representação esquemática do reator eletroquímico de EC e EO integrados tratando lixiviado bruto.

As diferenças entre o reator utilizado na primeira etapa com o utilizado nesta são:

- Tamanho e número de eletrodos na EC;
- Troca dos eletrodos de aço por Al;
- Posicionamento dos eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> no fundo do reator;
- Agitação mecânica dispensada devido à turbulência gerada pelas bolhas de gases formadas já garantir a mistura no reator.

Foram avaliadas as densidades de corrente na EO ( $J_{EO}$ ) de 200, 350, 500 e 650 A/m<sup>2</sup>, e na EC ( $J_{EC}$ ) de 20, 60 e 120 A/m<sup>2</sup>. Para cada combinação de  $J_{EC}$  e  $J_{EO}$ , foram avaliados os tempos de eletrólise de 30, 60, 90, 120 e 180 min, como é exemplificado no esquema da Figura 6.

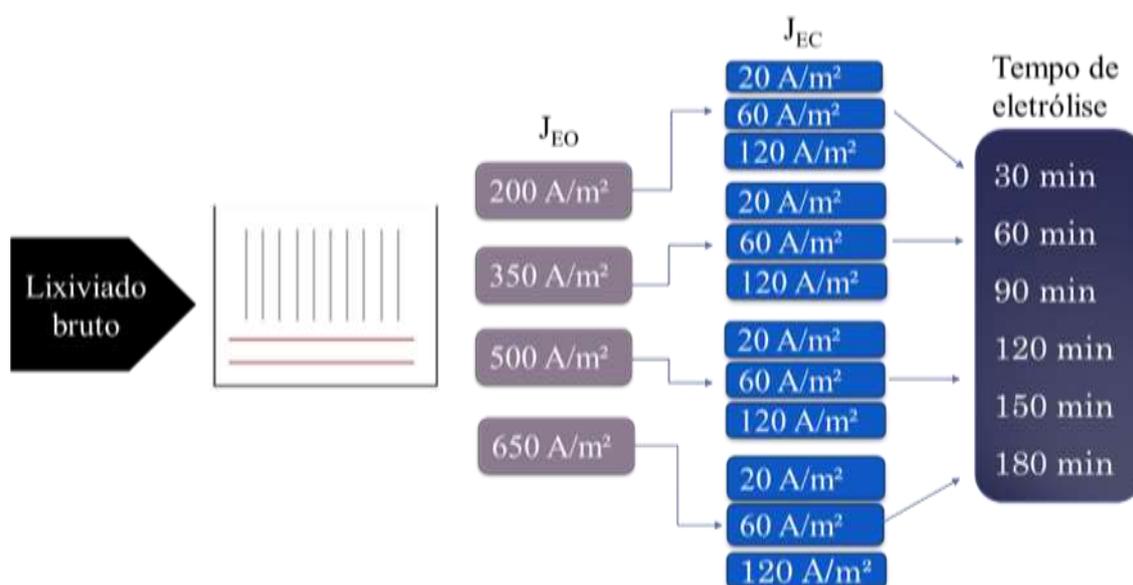


Figura 6- Esquema dos ensaios realizados na terceira etapa variando a  $J_{EC}$ ,  $J_{EO}$  e o tempo de eletrólise.

Definidas as melhores condições de  $J_{EC}$ ,  $J_{EO}$  e tempo de eletrólise, foi avaliada a eficiência do processo combinado EC/EO variando a fonte e concentração de cloretos, em que ácido clorídrico (HCl) e cloreto de sódio (NaCl) foram testados como fonte de eletrólitos. A concentração de cloreto no lixiviado bruto (sem a adição de eletrólitos) era 3500 mg/L. Objetivando-se avaliar o efeito da extrapolação da concentração de cloreto para valores acima de 3500 mg/L na eficiência do processo e no consumo energético foram adicionados 3000 e 4500 mgCl<sup>-</sup>/L por meio da adição de NaCl e HCl. Desta forma, as concentrações de Cl<sup>-</sup> no lixiviado após a adição de eletrólitos foi de 6500 e 8000 mg/L. Os ensaios foram realizados com a  $J_{EC}$  de 20 A/m<sup>2</sup> e  $J_{EO}$  de 500 A/m<sup>2</sup>. Foram coletadas

amostras a cada 30 min até o tempo total de 180 min. Estas condições foram escolhidas devido à maior remoção de poluente obtida por coagulante liberado na EC, ao menor aumento de temperatura e melhor eficiência da EO. Os ensaios e as análises foram realizados em triplicata.

#### 4.3.1 Teste de biodegradabilidade

Com o objetivo de avaliar a biodegradabilidade do lixiviado bruto e após o tratamento eletroquímico por EC/EO, foi realizado o teste de biodegradabilidade de Zahn-Wellens, com o lixiviado bruto e após o tratamento eletroquímico por EC/EO, variando a concentração e a fonte de  $Cl^-$ . O teste de biodegradabilidade foi realizado de acordo com a diretiva 88/3030EEC (OECD, 1992), que consiste em submeter as amostras contendo um inóculo e soluções padrão A, B, C e D sob agitação durante 28 dias, com controle do pH e temperatura, monitorando a DQO das amostras ao longo do ensaio.

Para a preparação do inóculo, foi utilizado o lodo coletado da própria ETE do aterro em que o lixiviado foi coletado. O inóculo, juntamente com uma solução de glicose (DQO=500 mg/L), foi aerado por 24 horas. A DQO da mistura foi medida antes e depois de 24 horas para avaliar a atividade do lodo. As amostras do lodo foram centrifugadas em tubos Falcon a 1000 rpm por 3 – 5 min. Após a centrifugação, o sobrenadante foi descartado e o tubo foi completado com o meio mineral (100 mL água destilada, 1 mL da solução A e 0,1 mL das soluções B, C e D) e novamente centrifugados nas mesmas condições. As soluções minerais padrão foram preparadas com os reagentes e massas descritos na Tabela 3, sendo diluídos para cada solução em 1 L de água destilada.

Tabela 3- Soluções estoque para preparação do meio mineral.

Solução estoque	Reagente	Massa (g)
A	Fosfato de Potássio monobásico ( $KH_2PO_4$ )	8,5
	Fosfato de Potássio dibásico ( $K_2HPO_4$ )	21,75
	Fosfato dissódico ( $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ )	33,4
	Cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ )	0,5
B	Cloreto de cálcio anidro ( $CaCl_2$ ) ou	27,5
	Cloreto de cálcio di-hidratado ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ )	36,4
C	Sulfato de magnésio hepta-hidratado ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )	22,5
D	Cloreto de ferro (III) hexahidratado ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )	0,25

As amostras do lixiviado bruto, tratado eletroquimicamente sem a adição de eletrólitos e com adição de NaCl e HCl, juntamente com uma amostra do branco e do padrão com glicose, foram adicionadas em frascos tipo Schott de 500 mL. As amostras foram diluídas para ficar com uma DQO em torno de 500 mg/L, mantendo-se na faixa do teste (100 a 1000 mg/L). Em cada frasco foi adicionado 250 mL de amostra, o meio mineral (2,5 mL da solução A e 0,25 mL das soluções B, C e D) e o inóculo (exceto no branco).

A massa do inóculo centrifugado utilizado nos ensaios foi calculada de acordo com a Equação 34 (OECD, 1992):

$$M_{inóculo} = \frac{3}{0,09} \cdot 0,250 \cdot COT_{amostra} \quad (34)$$

Onde:

$M_{inóculo}$ : (mg); 3 é a razão inóculo/COT; 0,09 é a fração de massa seca atribuída ao lodo; COT: carbono orgânico total (mg/L); 0,250 é o volume da amostra (L).

Os frascos foram acondicionados no escuro, em uma incubadora shaker de bancada que agitava as amostras e mantinha a temperatura entre 20 e 25°C, durante 28 dias. Após 3 h e 30 min (tempo para mistura do lodo às amostras), foi realizada a coleta de alíquotas das amostras e analisada a DQO. Esta análise foi também realizada após 4, 8, 14, 21, 24 e 28 dias. O pH das amostras foi mantido na faixa neutra (6,5 – 8) e para evitar o efeito da evaporação da água, era adicionada água destilada até a marcação do volume inicial do ensaio.

#### **4.4 Quarta etapa: filtro anaeróbio submerso seguido de MBBR no tratamento de lixiviado bruto e previamente tratado por EC/EO**

Definidas as melhores condições de tratamento eletroquímico do lixiviado ( $J_{EC}$ : 20 A/m<sup>2</sup>;  $J_{EO}$ : 500 A/m<sup>2</sup> em 120 minutos e sem a adição de eletrólitos), foram empregados dois sistemas de tratamento biológico operados em paralelo. O primeiro tratando o lixiviado aterro de sanitário previamente tratado pelo processo eletroquímico EC/EO e o segundo, a fim de comparação, tratando o lixiviado bruto.

Os sistemas consistiam em um biofiltro anaeróbio seguido de um MBBR e estão representados na Figura 7. O filtro anaeróbio tinha volume total de 450 mL, preenchido com 50 unidades do meio suporte Biobob<sup>®</sup>, acarretando em um volume útil de 275 mL. O suporte para imobilização de biomassa Biobob<sup>®</sup> é uma tecnologia brasileira patenteada. Composto por uma esponja de poliuretano protegida por um cilindro vazado de plástico, o Biobob<sup>®</sup> apresenta uma elevada área superficial (94000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), o que proporciona uma alta concentração de biomassa (BIOPROJ, 2024). O sistema anaeróbio foi empregado com o intuito de remover parte da matéria orgânica afluyente sem o uso de oxigênio e com potencial geração de biogás, diminuindo a carga orgânica direcionada ao processo aeróbio subsequente.

No sistema que recebia o lixiviado bruto (Figura 7 (B)), a vazão de entrada era de 0,2 mL/min com um TRH de 0,95 dia e carga orgânica volumétrica de 2,734 kgDQO/(m<sup>3</sup>.d). Para manter uma carga orgânica semelhante, no sistema que recebia o lixiviado pré-tratado eletroquimicamente (Figura 7 (A)), a vazão era o dobro, 0,4 mL/min, uma vez que o tratamento eletroquímico removia em torno 50% da DQO, fazendo com que o TRH fosse de 0,47 dia e carga orgânica volumétrica média de 3,88 kg DQO/(m<sup>3</sup>.d). As médias das cargas de entrada nos sistemas ao longo do tempo de operação dos reatores foram diferentes devido às flutuações na DQO do lixiviado bruto e variações na eficiência do tratamento eletrolítico.

Em seguida, o efluente de cada biofiltro anaeróbio seguia para um reator MBBR aeróbio com volume total de 650 mL, preenchido com uma fração de enchimento de 50% com 90 unidades do suporte tipo K5 da AnoxKaldnes<sup>TM</sup>. O suporte K5 foi escolhido devido à elevada relação área/volume (800 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), ideal para o crescimento de bactérias de crescimento lento, atuantes na nitrificação. Como os MBBRs recebiam o efluente dos biofiltros, a concentração de matéria orgânica poderia variar conforme a eficiência desses últimos. Desta forma, os MBBRs foram dimensionados em relação à carga de nitrogênio N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, que não seria alterada na etapa anaeróbia. A concentração média de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> na entrada dos MBBRs era de 584,5 mg/L no reator que recebia o lixiviado bruto e 275,03 mg/L no que recebia o lixiviado pré-tratado. Levando em conta o TRH de cada reator, a carga média de nitrogênio era de 0,64 e 0,609 gN/(m<sup>2</sup>.d), respectivamente. A aeração era feita por injeção de ar comprimido em um difusor de pedra porosa, mantendo a

concentração de oxigênio dissolvido próximo à de saturação (8,73 mg/L), à temperatura ambiente (20 – 25°C).

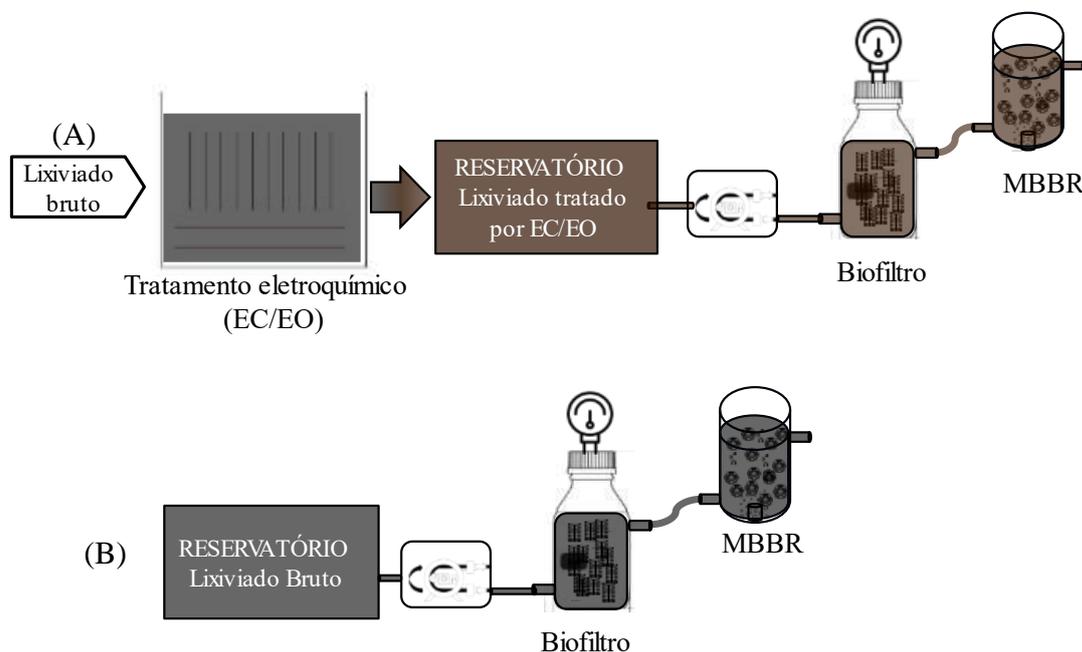


Figura 7: Sistema de tratamento biológico composto por biofiltro anaeróbico seguido de MBBR aeróbico empregado ao lixiviado bruto (A) e pré-tratado por EC/EO (B).

#### 4.5 Quinta etapa: MBBR em dois estágios seguido de EC/EO no tratamento de lixiviado de aterro sanitário

Devido à ineficiência na remoção da matéria orgânica no sistema avaliado na quarta etapa, o sistema foi reconfigurado. Foram empregados dois MBBRs em série, em que o MBBR que recebia o lixiviado bruto do filtro anaeróbico foi empregado como primeira etapa, chamado agora de R1, e o MBBR que tratava o lixiviado pré-tratado eletroquimicamente na quarta etapa, denominado R2, foi alimentado pelo efluente da saída do R1, como mostrado na Figura 8.

A vazão média de entrada no sistema era de 0,2 mL/min, de modo que o TRH fosse de 1,74 dia em cada reator. Para melhorar o movimento dos suportes e a aeração no reator, a fração de enchimento foi reduzida para 30%, com 61 unidades de suporte K5 e volume útil de 500 mL. A concentração média de  $N-NH_4^+$  na alimentação foi  $853,7 \pm 140,6$  mg/L, acarretando numa carga superficial média de  $N-NH_4^+$  de  $0,94 \pm 0,15$  g  $N/(m^2.d)$ .

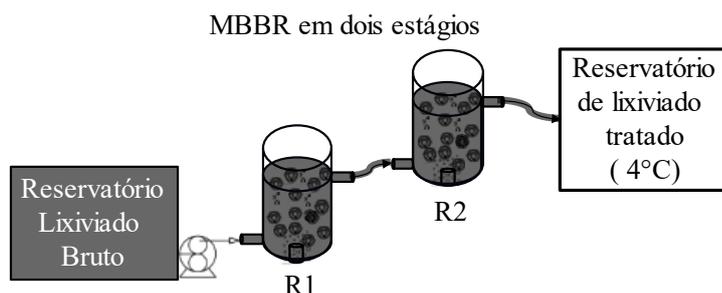


Figura 8- Sistema de tratamento biológico por MBBR em dois estágios.

Para garantir que o nitrogênio fosse removido por processos biológicos e não por arraste de ar, o pH foi corrigido para 7 com HCl (1M). Entretanto, devido à elevada alcalinidade do lixiviado, o pH no recipiente de armazenamento aumentava. Apesar de elevada, a alcalinidade não era suficiente para a nitrificação completa do nitrogênio amoniacal presente. A partir do 64º dia de operação, o pH do lixiviado não foi mais corrigido e foi adicionado bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) para se alcançar uma alcalinidade de  $7140 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ , proporção necessária para atingir a nitrificação completa. O compartimento de armazenamento do lixiviado alimentado ao sistema era mantido sob refrigeração e completado semanalmente. A limpeza das mangueiras de alimentação e a aferição da vazão também eram realizadas nessa frequência. Para minimizar a geração de espuma, era adicionado antiespumante PRODOOZE AE no recipiente armazenamento na concentração de  $75 \text{ mg/L}$ .

As análises físico-químicas eram realizadas semanalmente. As amostras do lixiviado bruto e das saídas do R1 e R2 eram coletadas e filtradas em membrana com poros de  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  para remoção dos sólidos suspensos que poderiam interferir nas análises. Estabilizada a eficiência de nitrificação, submeteu-se o efluente final do sistema MBBR ao sistema EC/EO, aplicando a  $J_{EO}$  de  $500 \text{ A/m}^2$  e a  $J_{EC}$  de  $20 \text{ A/m}^2$ , sem a adição de cloretos. Para minimizar o consumo energético e a geração de lodo na EC, os eletrodos de Al foram desconectados após 2 horas de eletrólise, mantendo a aplicação de corrente elétrica aos eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> na EO até 4 horas de eletrólise. A fim de comparação, foi realizado um ensaio com o lixiviado bruto, também aplicando a  $J_{EC}$  de  $20 \text{ A/m}^2$  (por 2 horas) simultaneamente à aplicação da  $J_{EO}$  de  $500 \text{ A/m}^2$  durante 8 horas.

#### 4.5.1. Análises físico-químicas e procedimentos de cálculo

As análises físico-químicas realizadas para caracterização do lixiviado bruto e tratado foram realizadas de acordo com os procedimentos indicados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2023). Para a análise da demanda química de oxigênio (DQO), foi utilizado o método colorimétrico em refluxo fechado (5520 D), com digestão em bloco digestor e leitura em espectrofotômetro (Hach modelo DR3900) a 600 nm. As análises de cor foram realizadas de acordo com o método colorimétrico (2120 C), que consiste em centrifugação (30 min a 1000 rpm) ou decantação por pelo menos 30 min e leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR3900 a 455 nm. Para a turbidez, como descrito no método nefelométrico (2130), foi utilizado turbidímetro. A condutividade foi medida pelo método eletrométrico (2510 B) com condutivímetro (Digimed- DM 32). Na determinação do pH, foi usado o método potenciométrico (4500 H<sup>+</sup> B) com medidor digital de pH (Hanna - HI 2221). A análise de cloreto foi realizada pelo método argentométrico (4500 Cl<sup>-</sup> C), com titulação em solução padrão de nitrato de prata (0,2 M), utilizando indicador K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Para determinação de nitrogênio amoniacal total, foi utilizado o método colorimétrico de Nessler, 4500C (APHA, 1992), utilizando o reagente Nessler, composto de iodeto de mercúrio (HgI<sub>2</sub>) e iodeto de potássio (KI). As amostras foram agitadas e, após 10 minutos, foi realizada a leitura em espectrofotômetro a 425 nm. A concentração foi calculada com base na curva de calibração, preparada com solução padrão de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl). Os resultados foram expressos em termos de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

A determinação do nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) foi realizada pelo método colorimétrico do reagente NED 4500 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1992), adicionando à amostra o reagente NED e realização da leitura em espectrofotômetro (Hach DR3900) no comprimento de onda de 543 nm. A curva de calibração foi realizada com solução padrão de nitrito de sódio (NaNO<sub>2</sub>).

O nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) foi determinado pelo método colorimétrico Brucina (352,1) (APHA, 1976), adicionando as soluções de ácido sulfúrico (água destilada e ácido sulfúrico) e brucina (sulfato de brucina ((C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>20</sub>)<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), ácido sulfanílico (NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H) e ácido clorídrico (HCl)) à amostra e leitura a 410 nm em espectrofotômetro (Hach DR3900).

O nitrogênio gasoso foi determinado por balanço de massa levando em conta as outras espécies nitrogenadas, de acordo com a Equação 35.

$$[N_2] = [NH_4^+_{inicial}] - [NO_3^-_{gerado}] - [NO_2^-_{gerado}] - [NH_4^+_{residual}] \quad (35)$$

#### 4.5.2. Consumo energético

O consumo energético específico no tratamento eletrolítico (C) foi calculado em termos de kWh/kg de DQO removida do lixiviado pela Equação 36 (BOLTON, BIRCHER, *et al.*, 2001):

$$C \left( \frac{kWh}{kgDQO} \right) = \frac{(i_{EC} \cdot U_{EC} + i_{EO} \cdot U_{EO}) \cdot t / V \cdot 10^3}{\Delta DQO / 10^6} \quad (36)$$

$U_{EC}$ : diferença de tensão aplicada entre eletrodos de Al (V);  $U_{EO}$ : diferença de tensão aplicada entre eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> (V);  $I_{EC}$ : corrente nos eletrodos de Al (A),  $I_{EO}$ : corrente nos eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> (A); t: tempo de eletrólise (horas); V: volume do reator (L);  $\Delta DQO$ : diferença entre a DQO inicial e final.

O consumo de energia elétrica por volume de efluente tratado pelo tratamento eletrolítico foi calculado pela Equação 37 (DAN, LE LUU, 2021):

$$C \left( \frac{kWh}{m^3} \right) = \frac{((i_{EC} \cdot U_{EC} + I_{EO} \cdot U_{EO}) \cdot t \cdot 1000)}{V} \quad (37)$$

$U_{EC}$ : tensão aplicada entre os eletrodos de Al (V);  $U_{EO}$ : tensão aplicada entre os eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> (V);  $I_{EC}$ : corrente nos eletrodos de Al (A),  $I_{EO}$ : corrente nos eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> (A); t: tempo de eletrólise (horas); V: volume do reator (m<sup>3</sup>).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de cada uma das 5 etapas da pesquisa serão apresentados em tópicos separados, descritos a seguir.

## 5.1 Primeira etapa: EC/EO combinadas como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário tratado biologicamente

O objetivo dessa etapa da pesquisa foi avaliar o efeito da variação da densidade de corrente aplicada na remoção de cor e DQO e a variação do pH e condutividade durante o tratamento eletroquímico por EC e EO de lixiviado previamente tratado por processo biológico. Além disso, foi avaliada a conversão de compostos nitrogenados ao longo do tempo.

### 5.1.1 Caracterização físico-química do lixiviado pré-tratado por BRM

Os valores das médias dos parâmetros físico-químicos do lixiviado tratado biologicamente por BRM estão descritos na Tabela 4. Devido ao processo de microfiltração no BRM, observa-se que a turbidez do lixiviado é baixa. Pode-se observar que, apesar de já ter sido biologicamente tratado, há uma elevada concentração de matéria orgânica, expressa na forma de DQO e de nitrogênio amoniacal. Pode-se observar também que, no processo biológico, ocorreu a nitrificação de parte do nitrogênio amoniacal, frente aos valores de nitrito e nitrato da amostra.

Tabela 4- Caracterização físico-química do lixiviado tratado biologicamente, na ETE do aterro e coletado na saída do filtrado do BRM.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
pH	8,2	-
Cor	9164,3	uC
Turbidez	0,02	NTU
Condutividade	21,6	mS/cm
DQO	4623	mg/L
Nitrogênio amoniacal	1416,7	mgN/L
Nitrito	217,7	mgN/L
Nitrato	274,9	mgN/L
Fósforo	362,7	mg/L

### 5.1.2 Cor

A Figura 9 mostra a variação da cor do lixiviado previamente tratado por processo biológico ao longo do tempo, em função da densidade de corrente na eletrooxidação ( $J_{EO}$ ), que variou de 400 – 700 A/m<sup>2</sup>.

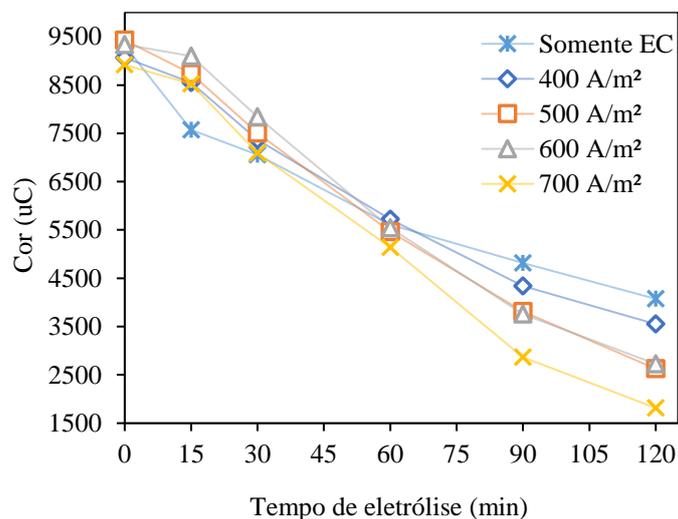


Figura 9- Influência do tempo de eletrólise e densidade de corrente na EO (0 – 700 A/m<sup>2</sup>) na remoção de cor do lixiviado tratado biologicamente, aplicando 119 A/m<sup>2</sup> na EC.

Em relação ao parâmetro cor, pode-se observar na Figura 9 que, logo em 15 min de eletrólise, houve uma redução maior desse parâmetro com a aplicação de corrente apenas aos eletrodos de aço (somente EC). Isso se deve ao fato de que no início do processo, os flocos ainda não estão bem formados e a turbulência gerada pelos gases da EO quebra esses flocos, acarretando numa menor remoção da cor quando comparada ao tratamento sem a EO (somente EC). Entretanto, esse fenômeno não foi observado nos tempos de eletrólise subsequentes.

Nos primeiros tempos de eletrólise (15 – 60 min), a diferença entre as eficiências de remoção foi tênue. Já a partir de 90 min de eletrólise, a maior redução média de cor foi 80% (de 8918 a 1814 uC), ocorrendo na  $J_{EO}$  de 700 A/m<sup>2</sup> em 120 min de eletrólise. Já para a  $J_{EO}$  de 500 e 600 A/m<sup>2</sup>, a redução média de cor foi muito próxima ao longo do tempo de eletrólise, atingindo 72 e 71%, respectivamente, após 120 min.

### 5.1.3 DQO

A Figura 10 mostra a variação da DQO do lixiviado tratado pelo processo combinado EC/EO variando as densidades de corrente aplicadas na EO (400 – 700 A/m<sup>2</sup>). A redução da carga orgânica no tratamento eletrolítico ocorre principalmente devido à oxidação da matéria orgânica, seja por oxidação indireta ou oxidação anódica (direta). Esses processos são mais pronunciados na EO do que na EC. Dessa forma, a redução da DQO apenas com a EC é menos pronunciada.

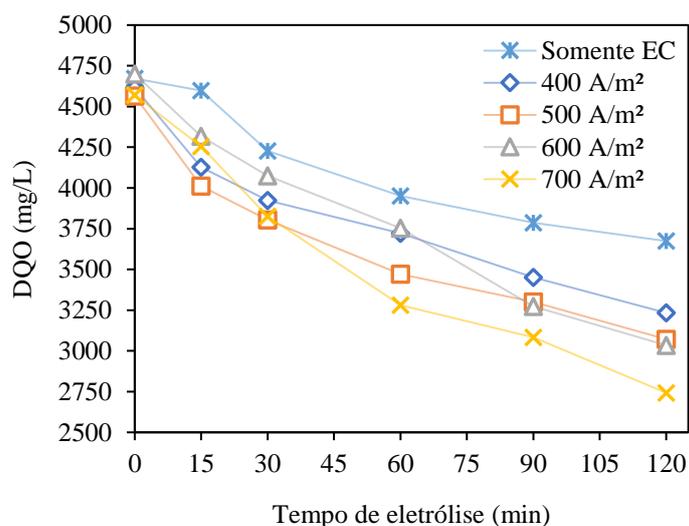


Figura 10- Redução da DQO do lixiviado pré-tratado biologicamente variando a densidade de corrente na EO (0–700 A/m<sup>2</sup>) ao longo tempo, aplicando 119 A/m<sup>2</sup> na EC.

Os valores de DQO, como pode ser observado na Figura 1010, diminuíram ao longo dos tempos de eletrólise para todas as  $J_{EO}$  aplicadas. Nos ensaios em que foi empregada somente a EC, as eficiências de remoção de DQO foram inferiores em comparação com aquelas obtidas com a aplicação simultânea de EC/EO para todas as densidades de corrente avaliadas. A maior redução de DQO ocorreu em 120 min de eletrólise, com a aplicação da  $J_{EO}$  de 700 A/m<sup>2</sup>, atingindo-se eficiências de remoção médias de 40% (de 4570 a 2743 mg/L). Ao final de 120 min, as eficiências de remoção de DQO para as  $J_{EO}$  aplicadas de 400, 500 e 600 A/m<sup>2</sup> foram de 30, 33 e 35%, respectivamente. Utilizando somente a EC, a remoção média foi 21%.

### 5.1.4 Condutividade

A condutividade está relacionada com a capacidade da solução em conduzir corrente elétrica. Essa capacidade depende da concentração de íons no meio líquido (efluente), mobilidade, valência e temperatura (ANDRADE, REGINA, *et al.*, 2011). A presença de cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) e outros íons inorgânicos em um efluente garantem a condutividade para o tratamento eletroquímico (GARCIA-SEGURA, KELLER, *et al.*, 2015). A Figura 11 mostra a variação da condutividade elétrica do lixiviado ao longo do tempo para as diferentes  $J_{EO}$  aplicadas.

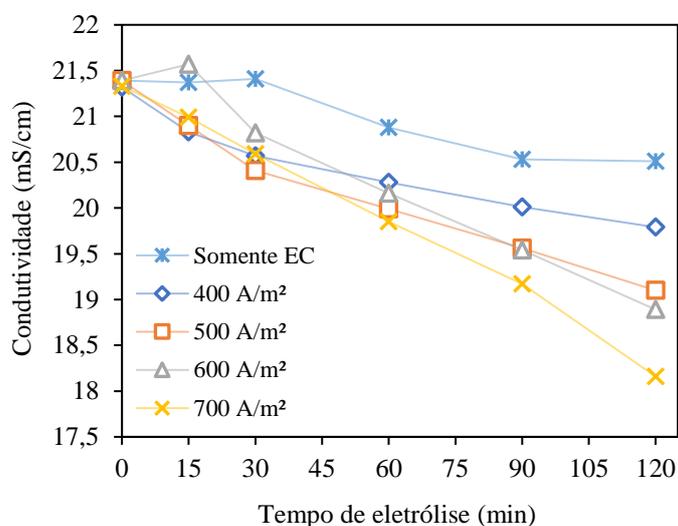


Figura 11- Variação da condutividade do lixiviado pré-tratado biologicamente variando a densidade de corrente na EO (0–700 A/m<sup>2</sup>) e aplicando 119 A/m<sup>2</sup> na EC.

Pode-se observar um decaimento da condutividade do lixiviado ao longo do tempo de eletrólise e em função das  $J_{EO}$  aplicadas. Durante a eletrólise, os íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), que conferem condutividade ao lixiviado, formam cloro livre e íon hipoclorito/ácido hipocloroso, que são fortes oxidantes e podem reagir com os poluentes (COTILLAS, LLANOS, *et al.*, 2013). Os subprodutos dessa reação são compostos intermediários, gás carbônico, água e cloretos (GANZENKO, HUGUENOT, *et al.*, 2014).

Durante a oxidação, o cloro gerado retorna a íon cloreto, entretanto, o nitrogênio amoniacal presente no lixiviado pode reagir com as espécies cloradas geradas formando espécies de cloro combinadas, como as cloraminas (COTILLAS, LLANOS, *et al.*, 2013). Essas espécies de cloro geradas também podem sofrer uma oxidação adicional e gerar cloratos e percloratos (GARCIA-SEGURA, KELLER, *et al.*, 2015). Como pôde ser

observado na Figura 11, devido a esse consumo de  $\text{Cl}^-$ , as maiores reduções da condutividade ocorreram com a aplicação das maiores  $J_{\text{EO}}$ .

### 5.1.5 pH

A Figura 12 mostra o aumento dos valores de pH ao longo do tratamento combinado EC/EO variando a  $J_{\text{EO}}$ , com a  $J_{\text{EC}}$  mantida constante em  $119 \text{ A/m}^2$ .

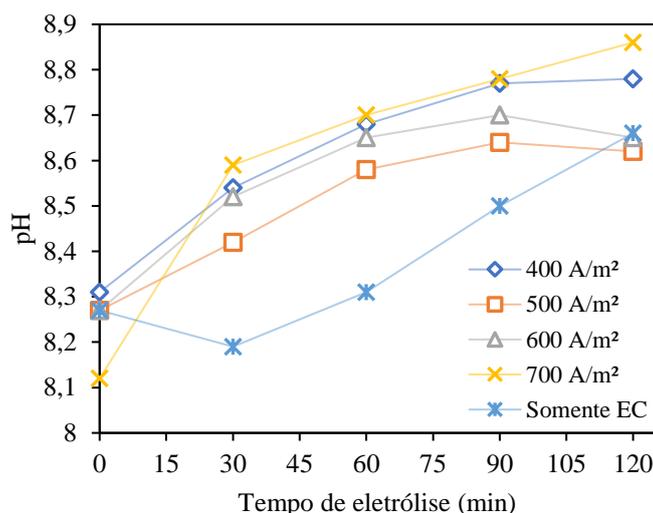


Figura 12- Variação do pH do lixiviado pré-tratado biologicamente, variando a densidade de corrente na EO (0–700  $\text{A/m}^2$ ) ao longo tempo, aplicando  $119 \text{ A/m}^2$  na EC.

Durante a eletrólise, o pH da solução aumenta devido à geração de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) oriundos da quebra da molécula da água no catodo, enquanto que os íons  $\text{H}^+$  gerados ligam-se rapidamente entre si, formando  $\text{H}_{2(\text{g})}$ , que é liberado da célula eletroquímica. Por sua vez, os íons  $\text{OH}^-$  ficam adsorvidos no catodo ou no seio solução.

Como pode ser observado na Figura 12

Figura 12, o valor médio de pH no lixiviado antes do tratamento por EC/EO era 8,2 e foi elevado para valores de pH próximos a 8,9, com a aplicação da  $J_{\text{EO}}$  de  $700 \text{ A/m}^2$  em 120 min de eletrólise.

### 5.1.6 Temperatura

Na Figura 13 é mostrado o aumento da temperatura durante o tratamento do lixiviado pelo processo combinado EC/EO variando a densidade de corrente aplicada na

EO. O aumento da temperatura ao longo da eletrólise ocorre devido ao efeito Joule, em que parte da corrente elétrica aplicada é transformada em energia térmica.

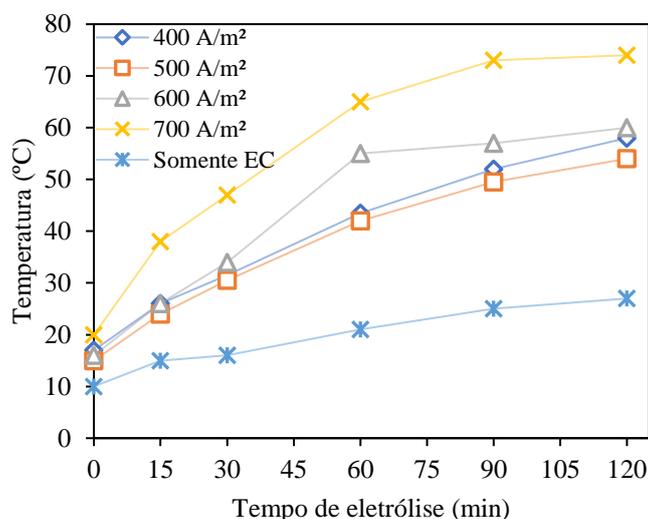


Figura 13- Variação da temperatura do lixiviado pré-tratado biologicamente ao longo da eletrólise, variando a  $J_{EO}$  (0–700 A/m<sup>2</sup>) ao longo tempo, aplicando 119 A/m<sup>2</sup> na EC.

Destaca-se a  $J_{EO}$  de 700 A/m<sup>2</sup>, para a qual ocorreu aumento da temperatura média de 20 a 74°C ao final de 120 min, enquanto que a menor variação de temperatura (de 15 a 54°C) ocorreu com a aplicação da  $J_{EO}$  de 500 A/m<sup>2</sup>. Com o aumento excessivo da temperatura, além do gasto energético, podem ocorrer problemas operacionais. Quando a temperatura está elevada, ocorre o encolhimento dos poros dos hidróxidos metálicos gerados, resultando em flocos mais compactos, com maior probabilidade de se depositar na superfície do eletrodo (CHEN, 2004).

Com a aplicação da  $J_{EO}$  de 500 A/m<sup>2</sup>, observou-se as menores variações da temperatura e as eficiências de remoção de cor e DQO foram elevadas. Dessa forma, foi realizado um novo ensaio por um tempo de eletrólise maior (300 min) aplicando a  $J_{EO}$  de 500 A/m<sup>2</sup> e  $J_{EC}$  de 119 A/m<sup>2</sup> em que foi avaliada a remoção de cor, DQO e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e a formação de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> em NO<sub>2</sub><sup>-</sup> durante o processo.

### 5.1.7 Cor e DQO (ensaio de 300 min)

Como ilustra a Figura 14, a tendência de remoção de cor e DQO continuou ao longo do tempo. Em relação à cor, ocorreu uma redução de 96% em 270 min e uma cor residual de 219 uC foi observada ao final dos 300 min. A remoção de DQO apresentou o

mesmo comportamento. Entretanto, após 300 min, o lixiviado ainda apresentou uma DQO residual de 1236 mg/L (73% de remoção), o que indica que a remoção completa da matéria orgânica demanda um tratamento posterior ou um maior tempo de eletrólise para atender a padrões de lançamento mais restritivos.

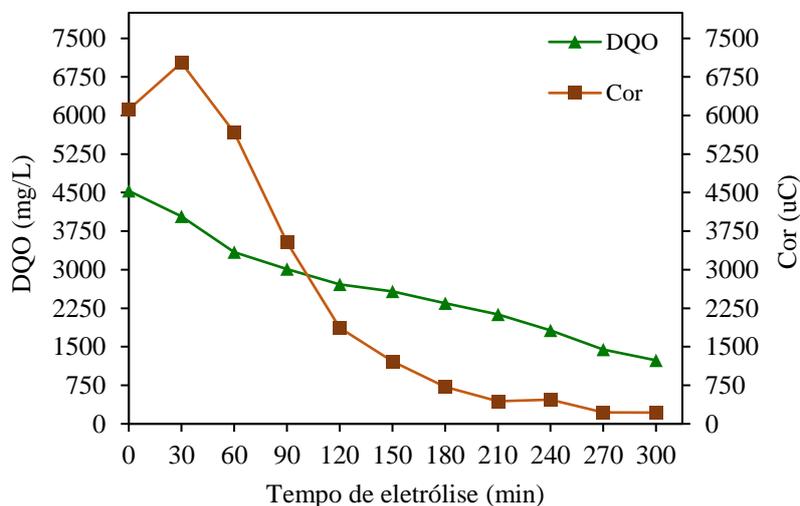


Figura 14- Remoção de cor e DQO do lixiviado pré-tratado biologicamente ao longo da eletrólise, aplicando a  $J_{EO}$  de 500 A/m<sup>2</sup> e a  $J_{EC}$  de 119 A/m<sup>2</sup>.

### 5.1.8 Compostos nitrogenados ao longo do tempo

Na Figura 15 são apresentadas as conversões dos compostos nitrogenados durante o tratamento por EC/EO, aplicando a  $J_{EO}$  de 500 A/m<sup>2</sup> e  $J_{EC}$  de 119 A/m<sup>2</sup> ao longo de 300 min de eletrólise. Observa-se que o  $NO_2^-$  foi totalmente removido logo nos primeiros 90 min de eletrólise, enquanto que a concentração de  $NH_4^+$  foi decaindo ao longo do tempo, especialmente após 90 min. A concentração de  $NH_4^+$  no final dos 300 min de eletrólise foi de 18 mg/L, o que corresponde a 98% de remoção. Entretanto, a concentração de nitrato ( $NO_3^-$ ) aumentou gradualmente até 90 min e manteve-se praticamente constante. O aumento da concentração de  $NO_3^-$  se dá devido à oxidação da amônia, que é oxidada a  $NO_3^-$  e nitrogênio gasoso ( $N_2$ ). Tal fenômeno explica também a redução da concentração de nitrogênio total (NT) no final do tratamento, uma vez que o  $N_2$ , perdido para a atmosfera, não é contabilizado nas análises das espécies solúveis.

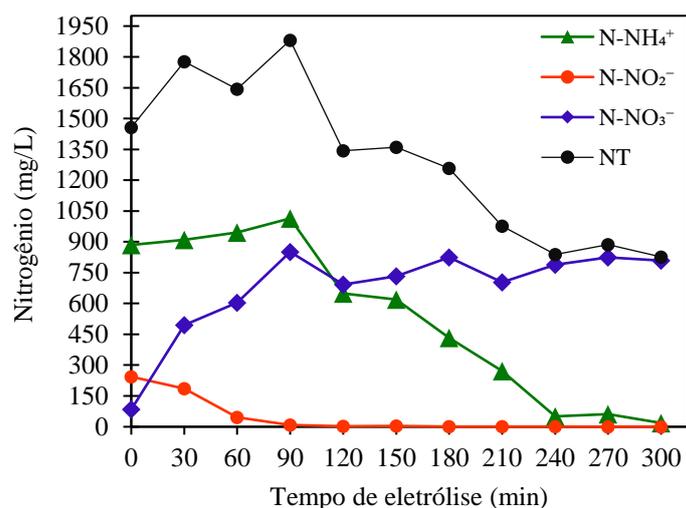


Figura 15- Variação da concentração dos compostos nitrogenados durante o tratamento eletroquímico por EC/EO de lixiviado pré-tratado biologicamente, aplicando a  $J_{EO}$  de 500 A/m<sup>2</sup> e a  $J_{EC}$  de 119 A/m<sup>2</sup> ao longo da eletrólise.

### 5.1.9 Conclusões preliminares da primeira etapa

A remoção de cor e DQO do lixiviado previamente tratado por processo biológico foi observada ao longo dos tempos de eletrólise e densidades de corrente aplicadas. As melhores eficiências de remoção ocorreram para a densidade de corrente de 700 A/m<sup>2</sup> em 120 minutos de eletrólise. Entretanto, quanto maior a densidade de corrente, maior a elevação da temperatura devido ao efeito Joule. Dessa forma, na densidade de corrente 500 A/m<sup>2</sup>, foram obtidas as menores variações de temperatura com eficiências de remoção próximas. O nitrogênio amoniacal foi quase completamente oxidado, entretanto, nitrato foi gerado como subproduto.

## 5.2 Segunda etapa: Conversão de compostos nitrogenados na eletrooxidação

O objetivo dessa etapa foi investigar a influência da densidade de corrente, concentração e fonte de cloreto e pH na geração eletroquímica de nitrato, bem como otimizar as melhores condições para oxidação da amônia e minimização da geração de nitrato.

### 5.2.1 Efeito da densidade de corrente e do tempo de eletrólise

Na Figura 16, é apresentada a oxidação do nitrogênio amoniacal ao longo do tempo para as densidades de corrente avaliadas. Observou-se o decaimento gradual da

concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  para todas as condições testadas. Quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior é a taxa de oxidação de amônia, uma vez que mais oxidantes são gerados. A concentração final de  $\text{N-NH}_4^+$  foi de 98 mg/L para a  $J_{\text{EO}}$  de 650  $\text{A/m}^2$  e 23,9 mg/L para a  $J_{\text{EO}}$  de 800  $\text{A/m}^2$ , o que representa uma eficiência de remoção de 89 e 98%, respectivamente. Já nos ensaios de 240 min, o  $\text{N-NH}_4^+$  residual foi 471,7 mg/L (remoção de 52%), 190,9 (remoção de 81%) e 32,4 mg/L (remoção de 97%) para as  $J_{\text{EO}}$  de 200, 350 e 500  $\text{A/m}^2$ , respectivamente. SANTOS, *et al.* (2019), no tratamento de efluente de fertilizantes por eletrooxidação, também observaram o aumento da remoção de amônia ao longo do tempo de eletrólise em todas as  $J_{\text{EO}}$  aplicadas (200 – 350  $\text{A/m}^2$ ).

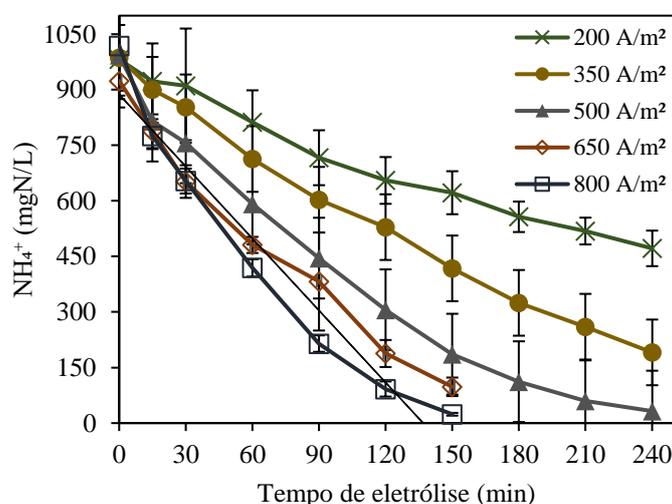


Figura 16- Oxidação de nitrogênio amoniacal ao longo da eletrólise para diferentes  $J_{\text{EO}}$  aplicadas.

Na Tabela 5, são apresentadas as constantes cinéticas de remoção de nitrogênio amoniacal para cada densidade de corrente avaliada. Pode-se observar que quanto maior a densidade de corrente, maior a taxa de oxidação, isso porque uma quantidade maior de compostos oxidantes é formada. A cinética de oxidação da amônia seguiu uma cinética de ordem zero, similar ao relatado por ROMANO *et al.* (2020), que também utilizaram eletrodos de  $\text{Ti/RuO}_2$ , na EO de efluente de aquicultura.

Tabela 5- Taxa de remoção de nitrogênio amoniacal em função da densidade de corrente aplicada

Densidade de corrente	200 $\text{A/m}^2$	350 $\text{A/m}^2$	500 $\text{A/m}^2$	650 $\text{A/m}^2$	800 $\text{A/m}^2$
<b>k (mgN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/(L.min))</b>	2,3919	2,9125	5,1631	5,0467	6,3486
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9875	0,9738	0,9615	0,9771	0,9563

A carga elétrica aplicada é formada pela multiplicação da corrente aplicada pelo tempo de eletrólise. A Figura 17 mostra a oxidação da amônia em função da carga elétrica aplicada. Como pode ser observada, a eficiência de oxidação do nitrogênio amoniacal é a mesma para uma mesma carga elétrica aplicada. Dessa forma, para se chegar a uma carga elétrica que permita a remoção desejada em um menor tempo de eletrólise, uma maior corrente elétrica é requerida.

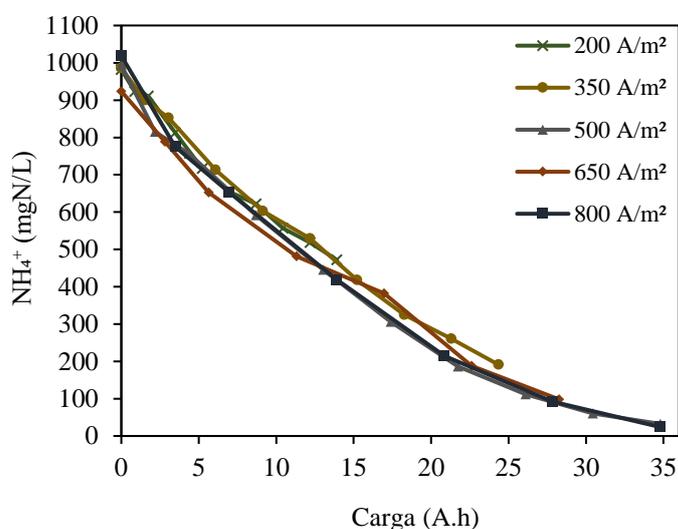


Figura 17- Oxidação do nitrogênio amoniacal em função da carga elétrica aplicada para diferentes  $J_{EO}$ .

A Figura 18 mostra a geração eletroquímica de nitrato com a variação da  $J_{EO}$  ao longo do tempo de eletrólise. Houve geração de nitrato ao longo do tempo, conforme o N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foi oxidado. Os valores máximos de nitrato obtidos para cada corrente aplicada foram obtidos nos maiores tempos de eletrólise. Após 150 minutos de eletrólise, obteve-se 106,4 e 69,6 mgN/L de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para as  $J_{EO}$  de 650 e 800 A/m<sup>2</sup>, e após 240 min, 35,37, 125,8, 101,87 mgN/L de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> com a aplicação das  $J_{EO}$  de 200, 350 e 500 A/m<sup>2</sup>, respectivamente.

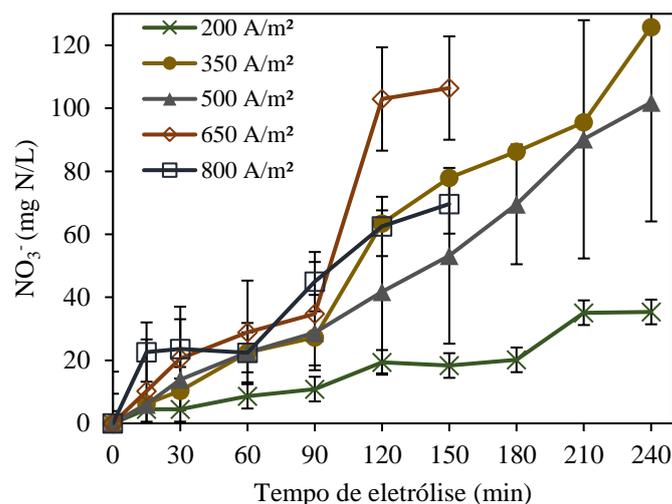


Figura 18- Geração eletroquímica de nitrato ao longo do tempo de eletrólise, variando a densidade de corrente aplicada.

O nitrito apareceu apenas como um intermediário, sendo oxidado rapidamente a nitrato. A concentração de nitrito ficou entre 0,03 a 0,11 mgN/L em todos os ensaios realizados. Portanto, esse parâmetro não foi representado graficamente. Resultados semelhantes foram reportados em outros estudos (BEN-ASHER, LAHAV, 2016, PÉREZ, SAIZ, *et al.*, 2012, SUN, HONG, *et al.*, 2020).

A Figura 19 mostra as espécies nitrogenadas ao final do ensaio. Observa-se que a maior parte da amônia é convertida a nitrogênio gasoso. Ao final de 240 min, a geração de nitrato em relação a outras espécies nitrogenadas foi 3,58%, 9,69% e 9,08% para as  $J_{EO}$  de 200, 350 e 500 A/m<sup>2</sup>, e 11,52% e 6,84% após 150 min para as  $J_{EO}$  de 650 e 800 A/m<sup>2</sup>, respectivamente. A proporção de nitrato gerada aumenta conforme a  $J_{EO}$  aumenta, entretanto, para a  $J_{EO}$  de 800 A/m<sup>2</sup>, a concentração de nitrato diminui em relação às demais densidades de corrente. Ao mesmo tempo em que o nitrato é gerado no anodo (Reação 24), é também reduzido no catodo (Reação 25). Portanto, em altas  $J_{EO}$ , a taxa de redução do nitrato também é maior, assim a concentração final desse composto diminui. Da mesma forma que no trabalho de TSAI *et al.* (2020), a concentração de nitrito foi insignificante, o que indica que o nitrato e o nitrogênio gasoso são os principais produtos gerados a partir da eletrooxidação de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

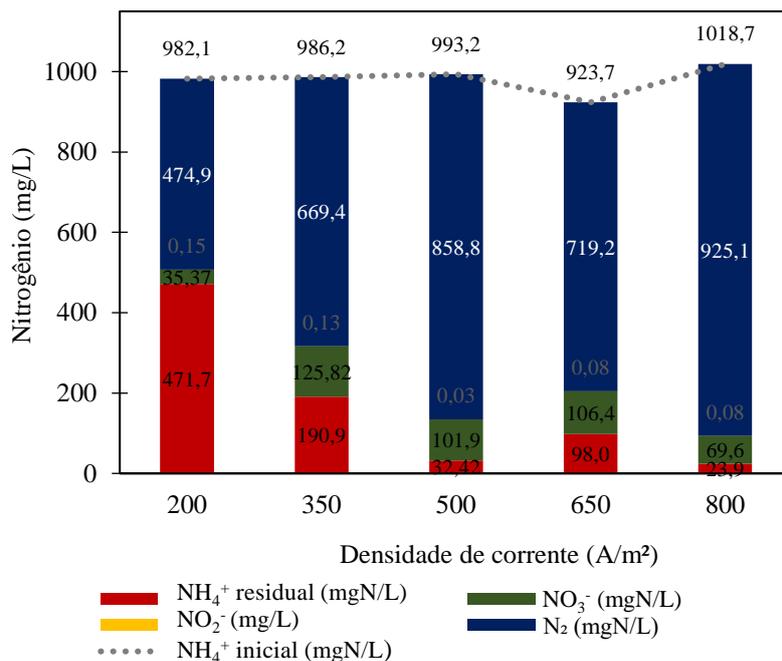


Figura 19- Espécies nitrogenadas ao final de 240 min de eletrólise para as  $J_{EO}$  de 200, 350 e 500  $A/m^2$  e de 150 min para as  $J_{EO}$  de 650 e 800  $A/m^2$ .

A temperatura é um parâmetro pouco investigado no tratamento eletroquímico. A Figura 20 mostra a variação da temperatura em função das  $J_{EO}$  aplicadas. Foi observado o aumento da temperatura ao longo do tempo e com o aumento da  $J_{EO}$  aplicada. Isso ocorreu devido ao efeito Joule, em que parte da energia elétrica é convertida em energia térmica. As temperaturas médias ao final dos experimentos foram de 37,5, 52,0, 70,5, 67,5 e 76,5°C para as  $J_{EO}$  de 200, 350, 500, 650 e 800  $A/m^2$ , respectivamente.

O aumento de temperatura influencia a tensão superficial da água e a formação de bolhas de hidrogênio na eletrólise (ATTOUR, TOUATI, *et al.*, 2014). Além disso, o aumento excessivo da temperatura acarreta em desperdício de energia. No entanto, o aumento da temperatura leva ao aumento da condutividade, o que resulta em um menor consumo de energia (CHEN, 2004). Entretanto, a forma mais viável e eficaz de se aumentar a condutividade do efluente para reduzir custos é, sem dúvidas, pela adição de sais, uma vez que os custos com um aumento intencional de temperatura para esse fim não seriam compensados.

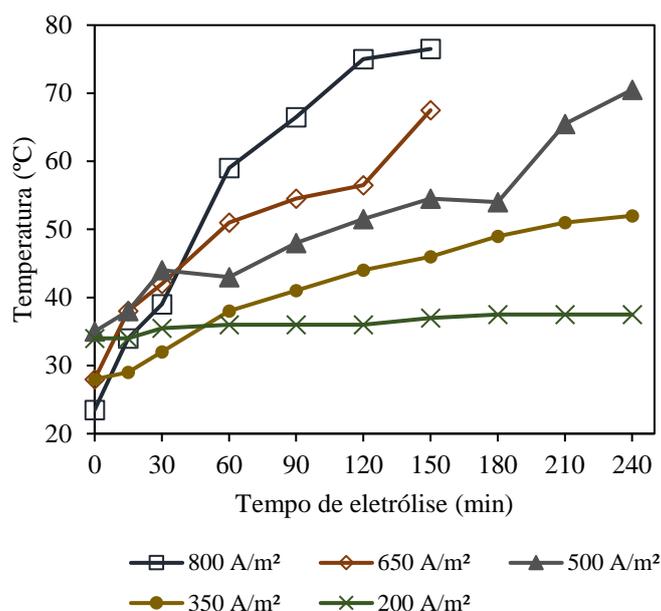


Figura 20- Temperatura ao longo do tempo em função das densidades de correntes avaliadas.

### 5.2.2 Efeito da concentração de cloreto

É bem estabelecido na literatura que a concentração de cloreto influencia a oxidação do  $N-NH_4^+$  por meio de cloro ativo gerado na eletrólise (PÉREZ, SAIZ, *et al.*, 2012). Para avaliar a influência da concentração de cloreto na eletrooxidação de nitrogênio amoniacal, geração de nitrato e variação da temperatura ao longo do tempo, foi empregada a  $J_{EO}$  de  $500 A/m^2$ , densidade de corrente em que se obteve a maior eficiência de oxidação de  $N-NH_4^+$ .

A Figura 21 mostra a influência da concentração de cloreto na eletrooxidação de  $N-NH_4^+$ . Sem a presença de cloreto na solução, utilizando o sulfato de amônio, a concentração de amônia se manteve constante ao longo do tempo. Desta forma, a oxidação direta teve pouca influência na remoção de nitrogênio  $N-NH_4^+$ , uma vez que o reator utilizado possui uma pequena área de eletrodos em relação ao volume do reator. Portanto, nos ensaios com a presença de cloreto, a oxidação indireta, por meio dos oxidantes formados a partir do íon  $Cl^-$ , se sobressaiu. Observou-se que, quanto maior a concentração de cloreto na solução, maior a eficiência de oxidação. Com as concentrações de 7500 e 10000 mg  $Cl^-/L$ , o  $N-NH_4^+$  foi totalmente oxidado em 150 minutos, enquanto que com a concentração de 5000 mg  $Cl^-/L$ , o  $N-NH_4^+$  foi completamente oxidado após 180 minutos. Comportamento similar ao observado por SANTOS *et al.* (2019), os quais reportaram que quanto maior a concentração de cloreto, mais rápida a oxidação de  $N-$

$\text{NH}_4^+$ . Esses autores observaram que, com 1,88 g  $\text{Cl}^-/\text{L}$ , o  $\text{N-NH}_4^+$  foi completamente oxidado em 165 min, já com 3,7 g  $\text{Cl}^-/\text{L}$ , foi necessário apenas 130 min.

Com a concentração de 2500  $\text{mgCl}^-/\text{L}$  (concentração da solução sem adicionar  $\text{NaCl}$ , apenas com  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), a concentração média final de  $\text{N-NH}_4^+$  foi 111,8  $\text{mgN/L}$  (Figura 21). Por sua vez, na solução isenta de cloreto, oxidação foi praticamente nula, sendo, portanto, pouco efetiva a oxidação direta. PÉREZ *et al.* (2012) observaram que a taxa de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  aumentou conforme foi adicionado cloreto na solução e que sem a sua adição, a concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  não variou ao longo do tempo.

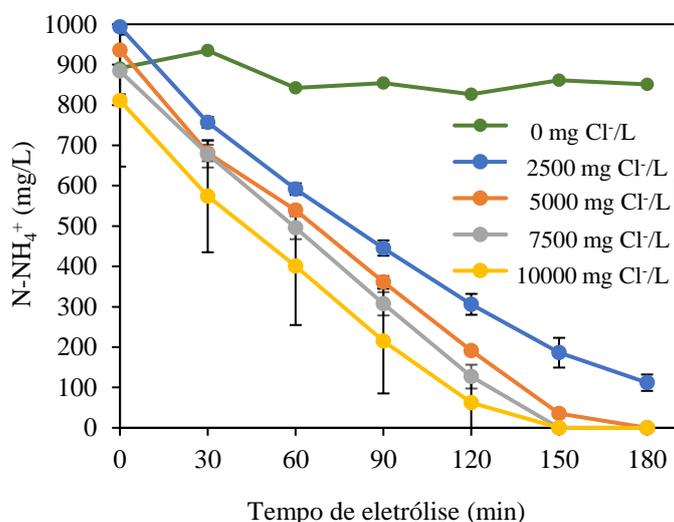


Figura 21- Concentração de nitrogênio amoniacal ao longo do tempo ( $J_{\text{EO}}:500 \text{ A/m}^2$ ) em função da concentração inicial de cloreto.

Em relação ao efeito da concentração de cloreto na geração de nitrato, como pode ser visto na Figura 22, essa foi muito baixa na solução sem cloreto (de 0 a 0,61  $\text{mgN/L}$ ). Com o incremento da concentração de cloreto na solução, ocorreu o aumento na geração de nitrato. Uma vez que a maior concentração de cloreto acarreta em maior geração dos oxidantes, a ocorrência da Reação 14 é conseqüentemente favorecida. Nota-se que houve um crescimento constante da concentração de  $\text{NO}_3^-$  ao longo do tempo para o experimento realizado com 2500  $\text{mgCl}^-/\text{L}$ . Já nas concentrações de 5000, 7500 e 10000  $\text{mgCl}^-/\text{L}$ , ocorreu um aumento abrupto da concentração de nitrato nos tempos de 150 e 180 min. Para estes tempos, a concentração de nitrogênio amoniacal foi muito baixa ou zero (Figura 21), o que favoreceu a formação de nitrato.

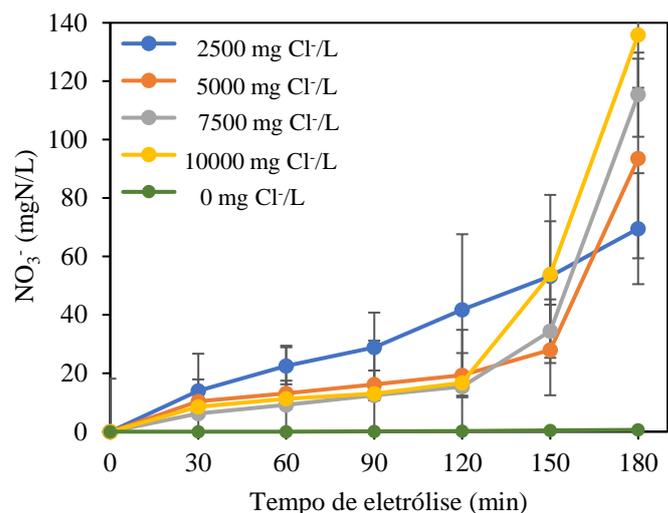


Figura 22- Concentração de nitrato ao longo do tempo (para a  $J_{EO}$  de  $500 \text{ A/m}^2$ ) em função da concentração inicial de cloretos na solução.

Na Figura 23, é mostrada a concentração das diferentes espécies de nitrogênio ao final de 180 min de eletrólise, aplicando-se a  $J_{EO}$  de  $500 \text{ A/m}^2$  em função da concentração de  $\text{Cl}^-$ . Pode-se observar que houve um aumento na geração de nitrato com o aumento da concentração de cloreto na solução. A concentração de  $2500 \text{ mgCl}^-/\text{L}$  foi a única em que não houve completa remoção de amônia e foi a condição que menos gerou nitrato. A porcentagem de nitrato gerado em relação à quantidade inicial de nitrogênio foi de 7, 10, 13 e 17%, para as concentrações de 2500, 5000, 7500 e  $10000 \text{ mgCl}^-/\text{L}$ , respectivamente. Dessa forma, quanto maior a concentração inicial de cloreto na solução, menor a concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  e maior a fração de  $\text{N-NH}_4^+$  convertido a  $\text{NO}_3^-$ .

Nos estudos de PÉREZ *et al.* (2012), em que foi empregada EO a uma solução de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , quando foi adicionado  $\text{NaCl}$ , o  $\text{N}_2$  também continuou sendo o principal produto gerado da oxidação de  $\text{N-NH}_4^+$ , sendo 80% do nitrogênio oxidado a  $\text{N}_2$ .

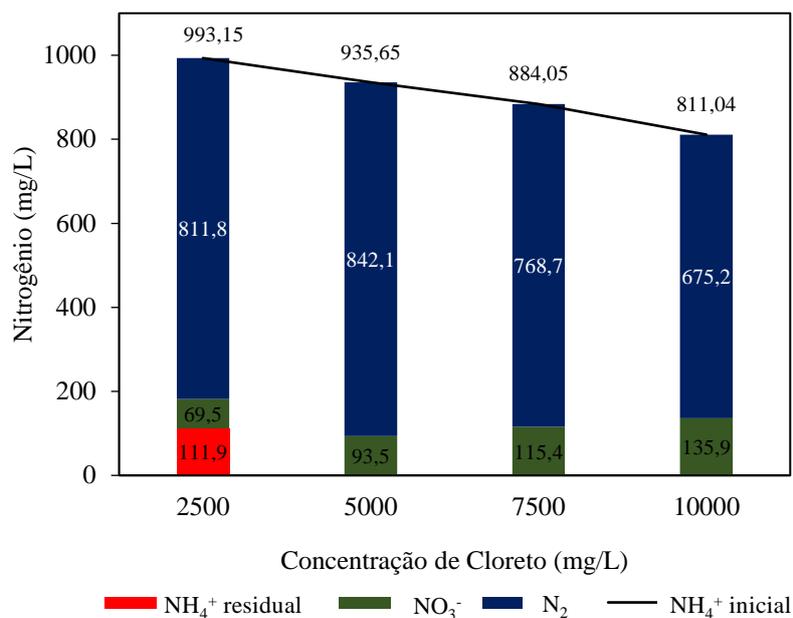


Figura 23- Concentração dos compostos nitrogenados ao final de 180 min eletrólise em função da concentração inicial de cloreto em solução de NH<sub>4</sub>Cl.

Foi avaliado o aumento concentração de cloreto na solução como forma de aumentar a condutividade, e, assim, minimizar o aumento de temperatura. Como pode ser visto na Figura 24, o incremento da concentração de cloreto levou a um menor aumento da temperatura. Nos ensaios adicionando cloreto nas concentrações entre 5000 a 10000 mgCl<sup>-</sup>/L, a temperatura se manteve abaixo de 45°C, enquanto no ensaio com 2500 mg Cl<sup>-</sup>//L, a temperatura chegou a 57°C. Assim, a adição de NaCl para o aumento da condutividade pode ser uma boa estratégia para melhorara eficiência do tratamento eletroquímico e reduzir os aumentos excessivos na temperatura durante o processo.

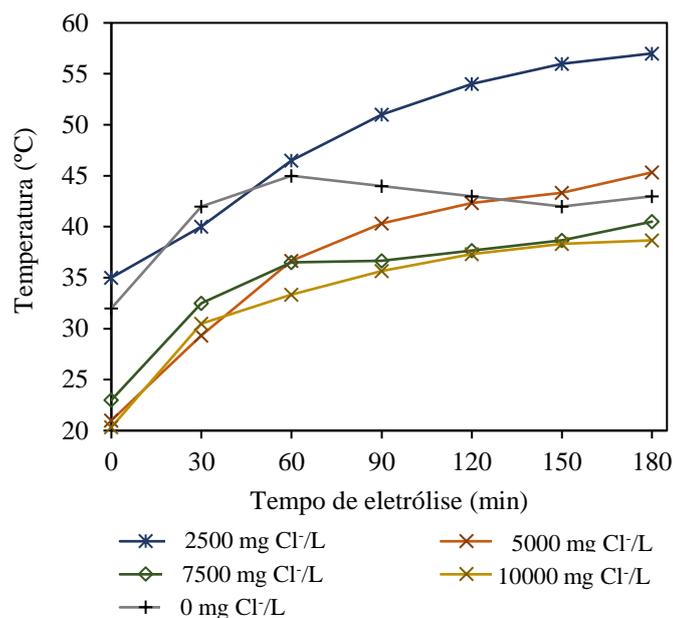


Figura 24- Temperatura ao longo do tempo de eletrólise com a  $J$  de  $500 \text{ A/m}^2$  em função da concentração inicial de cloreto.

### 5.2.3 Efeito do pH

A Figura 25 mostra a oxidação de  $\text{N-NH}_4^+$  e a formação de  $\text{NO}_3^-$  com a aplicação da  $J_{\text{EO}}$  de  $500 \text{ A/m}^2$  e  $7500 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$ , em função do pH inicial. Não ocorreram grandes variações na oxidação de  $\text{N-NH}_4^+$  e nem na geração de  $\text{NO}_3^-$  com a variação do pH inicial da solução. Para todos os valores de pH avaliados, o  $\text{N-NH}_4^+$  foi removido gradualmente ao longo do tempo de eletrólise. Em relação à geração de  $\text{NO}_3^-$ , as concentrações foram muito próximas entre os valores de pH iniciais avaliados. Para valores de pH mais baixos, houve uma geração levemente superior. Assim, o pH inicial não demonstrou ter grande influência na eletrooxidação de  $\text{N-NH}_4^+$  nem na geração eletroquímica de  $\text{NO}_3^-$ .

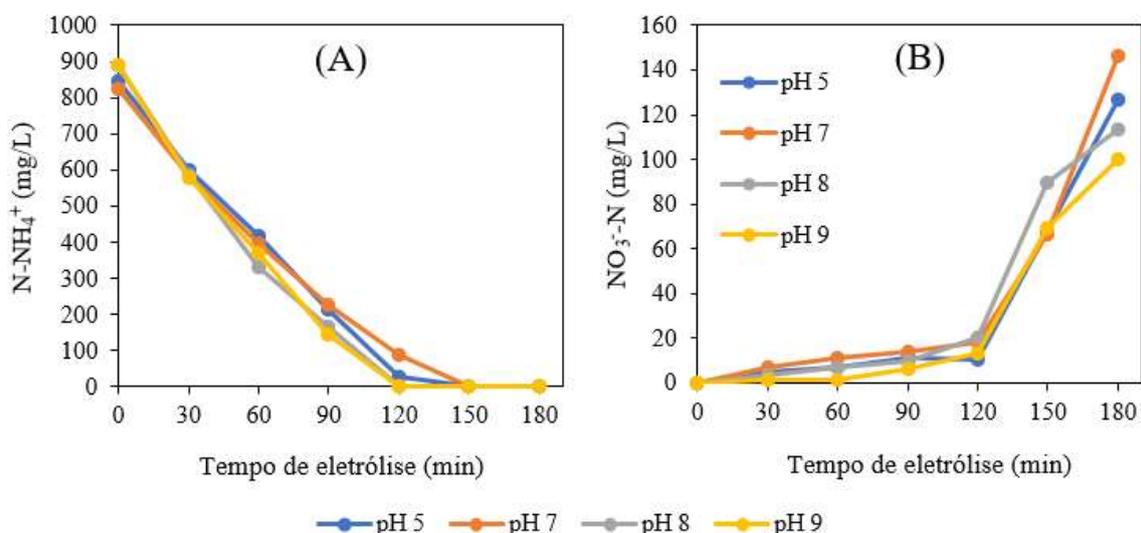


Figura 25- Concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  (A) e  $\text{NO}_3^-$  (B), em função do pH inicial da solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ao longo da eletrólise aplicando a densidade de corrente de  $500 \text{ A/m}^2$ .

### 5.3 Terceira etapa: Tratamento de lixiviado bruto por EC/EO integrados

A proposta dessa etapa foi investigar a combinação da EC e EO em um mesmo reator com o objetivo de avaliar a remoção de poluentes de lixiviado bruto e o aumento da biodegradabilidade, a fim de submeter o lixiviado tratado eletroquimicamente ao processo biológico. Foi avaliada, ao longo do tempo, a remoção média de cor verdadeira, DQO, nitrogênio amoniacal, bem como a variação do pH, condutividade e temperatura para diferentes densidades de corrente aplicadas na EC e na EO e tipo e concentração de eletrólito. A biodegradabilidade do lixiviado tratado nas melhores condições também foi investigada.

#### 5.3.1 Caracterização físico-química do lixiviado

As médias dos valores dos parâmetros físico-químicos do lixiviado bruto, utilizado nas etapas seguintes são apresentadas na Tabela 6. Pode-se observar o pH levemente alcalino e elevados valores de cor (5479 uC), DQO (5003 mg/L), nitrogênio amoniacal (1825 mg/L) e cloreto (3520 mg/L), valores característicos de lixiviados maduros, uma vez que a operação do aterro se iniciou em 2003. Observam-se também valores médios de nitrito e nitrato relativamente baixos, pois o interior de aterros maduros é um ambiente anaeróbico, não ocorrendo a oxidação biológica de nitrogênio amoniacal a nitrito e nitrato.

Tabela 6- Caracterização físico-química do lixiviado bruto

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Cor	5479,5	uC
Turbidez	13,4	NTU
DQO	5002,7	mg/L
Nitrogênio amoniacal	1824,9	mgN/L
Nitrato	9,3	mgN/L
Nitrito	0,78	mgN/L
Fósforo	307,1	mg/L
Cloreto	3520,5	mg/L
Condutividade	20,9	mS/cm
pH	8,0	-

### 5.3.2 Cor

A Figura 26 mostra a variação média da cor do lixiviado ao longo do tempo de eletrólise, aplicando as  $J_{EC}$  de 20, 60 e 120 A/m<sup>2</sup> e  $J_{EO}$  de 200, 350, 500 e 650 A/m<sup>2</sup>. Pode-se observar que ocorreu a redução da cor ao longo do tempo de eletrólise e em função da  $J_{EO}$  para as três  $J_{EC}$  avaliadas. Com aplicação da  $J_{EO}$  de 200 A/m<sup>2</sup>, houve uma menor remoção comparada às demais. Logo nos primeiros 30 min, a eficiência de remoção da cor foi baixa (0, 6 e 9% para as  $J_{EC}$  de 20, 60 e 120 A/m<sup>2</sup>), entretanto, a partir de 60 min, a cor foi diminuindo e as remoções foram aumentando ao longo do tempo. Ao final de 180 min, a remoção de cor foi de 24 e 40% para as  $J_{EC}$  de 20 e 60 A/m<sup>2</sup> e 51% ao final de 120 min para a  $J_{EC}$  de 120 A/m<sup>2</sup>.

Considerando todos os tempos de eletrólise e  $J_{EC}$  avaliados, os menores valores médios de cor foram obtidos com a maior  $J_{EO}$  aplicada, 650 A/m<sup>2</sup>. Utilizando a  $J_{EC}$  de 20 A/m<sup>2</sup>, a cor foi reduzida em 26% logo nos primeiros 30 minutos, alcançando 91% de remoção em 180 min. Na  $J_{EC}$  de 60 A/m<sup>2</sup>, em todos os tempos de eletrólise, observou-se os menores valores de cor residual também com a maior  $J_{EO}$  aplicada (5237, 3057, 1724, 1056, 575 e 366 uC em 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min, respectivamente). Entretanto, quanto maior o tempo de eletrólise, mais as eficiências obtidas para as diferentes  $J_{EO}$  se aproximaram, sendo de 91 e 92% após 150 min e 94 e 95% após 180 min para as densidades de corrente de 500 e 650 A/m<sup>2</sup>, respectivamente. Quanto maior a densidade decorrente aplicada aos eletrodos na EO, maior é a geração de compostos oxidantes.

Entretanto, com maiores tempos de eletrólise, as concentrações residuais de poluentes tendem a se igualar, pois uma quantidade suficiente de oxidantes já foi gerada. Dessa forma, prolongar o tempo de eletrólise aplicando densidades de corrente maiores não acarreta em ganhos na eficiência, apenas em maiores custos de tratamento devido ao gasto energético desnecessário.

Na maior densidade decorrente aplicada na EC,  $J_{EC}$  de 120 A/m<sup>2</sup>, as eficiências médias de remoção entre as  $J_{EO}$  foram mais próximas para maiores tempos. As remoções médias ao final dos 120 min foram de 79, 85, 88 e 91% para as  $J_{EO}$  de 200, 350, 500 e 650 A/m<sup>2</sup>, respectivamente. Isso porque a maior geração de flocos na EC contribui para a remoção da cor, minimizando o efeito da aplicação de maiores densidades de corrente na EO.

De um modo geral, quanto maior a densidade decorrente aplicada na EC, maior a remoção de poluentes, uma vez que uma quantidade maior de coagulante é liberada no meio e a taxa de remoção é maior (GATSIOS, HAHLADAKIS, *et al.*, 2015). Entretanto, no sistema integrado EC/EO, a turbulência devido à geração eletroquímica de gases (H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) garante uma mistura completa do reator e um contato maior entre o coagulante gerado e as partículas coloidais no meio. Além disso, os oxidantes gerados na EO oxidam compostos que proporcionam cor ao efluente. Sendo assim, a dose de coagulante liberada no meio tem um efeito menor nas eficiências de remoção de cor no processo integrado EC/EO.

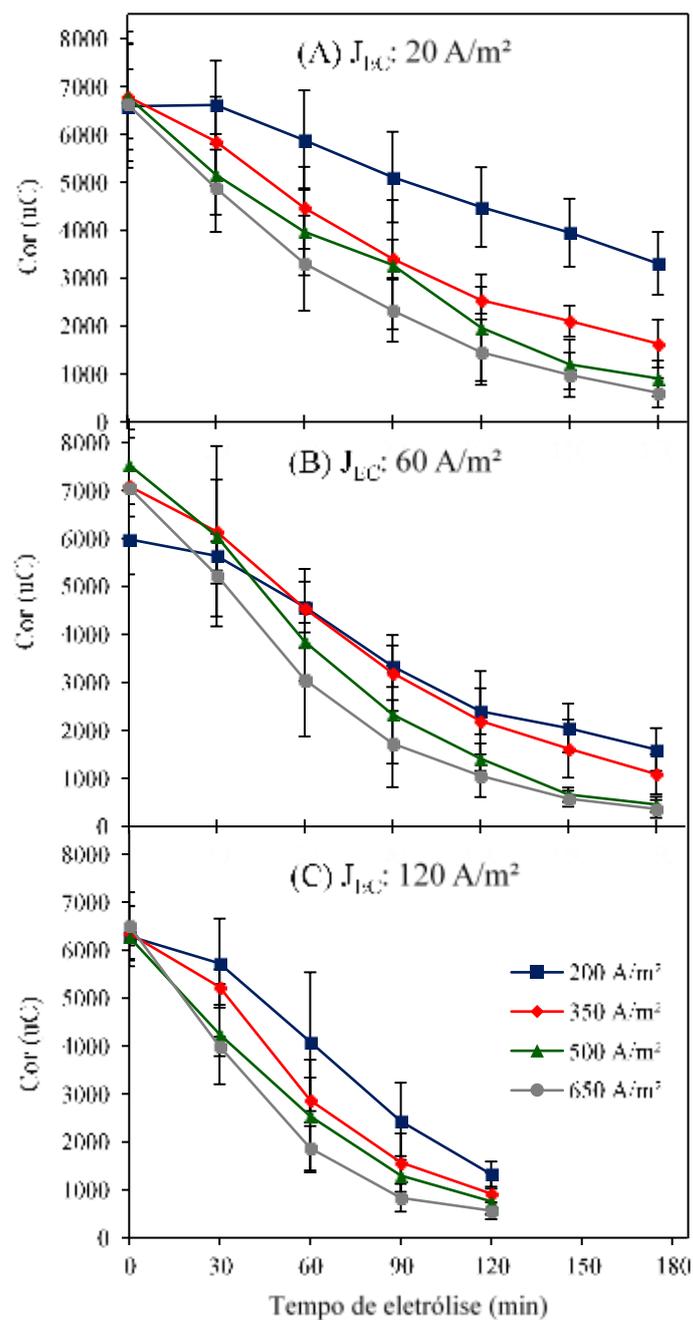


Figura 26- Influência da densidade de corrente na remoção da cor do lixiviado bruto, variando as densidades de corrente na electrocoagulação (20–120 A/m<sup>2</sup>) e electrooxidação (200–400 A/m<sup>2</sup>).

### 5.3.3 DQO

A Figura 27 mostra as percentagens médias de remoção de DQO ao longo do tempo, aplicando as  $J_{EC}$  de 20, 60 e 120 A/m<sup>2</sup> aos eletrodos de Al e variando a  $J_{EO}$  aplicada aos eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> (200, 350, 500 e 650 A/m<sup>2</sup>). A DQO média do lixiviado sem

tratamento foi  $5002,7 \pm 587,4$  mg/L. Devido às variações da DQO do lixiviado bruto entre as repetições dos ensaios, para fins de comparação, os dados serão apresentados na forma de eficiência de remoção. Foi observado um aumento da eficiência média de remoção de DQO ao longo do tempo para todas as  $J_{EO}$  aplicadas. Quanto maior a densidade de corrente aplicada na EO, maior é a taxa de geração de oxidantes, e conseqüentemente, maior a redução da DQO. Na  $J_{EC}$  de  $20 \text{ A/m}^2$ , para o tempo de 180 min, com o aumento da  $J_{EO}$  de 200 para  $500 \text{ A/m}^2$ , percebe-se um salto na remoção de 24 a 45%. As maiores remoções de DQO foram obtidas com aplicação da  $J_{EO}$  de  $500 \text{ A/m}^2$ , de 25, 24, 30, 38, 37, 45% para os tempos de 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min, respectivamente.

Com a  $J_{EC}$  de  $60 \text{ A/m}^2$  (Figura 27 (B)), são observadas remoções médias de DQO superiores às obtidas com a  $J_{EC}$  de  $20 \text{ A/m}^2$ . Ao final dos 180 min de eletrólise, as eficiências de remoção foram superiores a 40% para todas as  $J_{EO}$  avaliadas (40, 49, 44 e 46% para 200, 350, 500 e  $650 \text{ A/m}^2$ , respectivamente). Percebe-se também remoções muito próximas entre as  $J_{EO}$  avaliadas. Esses resultados estão relacionados à maior geração de flocos devido à maior  $J_{EC}$  em comparação a  $J_{EC}$  de  $20 \text{ A/m}^2$ . Para a  $J_{EC}$  de  $120 \text{ A/m}^2$  (Figura 27 (C)), os ensaios foram encerrados em 120 min devido à quantidade excessiva de flocos gerados no reator. De um modo geral, com a  $J_{EO}$  de  $650 \text{ A/m}^2$  foram obtidas as maiores remoções, entretanto, as diferenças foram diminuindo ao longo do tempo de eletrólise. As maiores eficiências de remoção de DQO foram observadas após 120 min (51, 45, 45 e 50% aplicando as  $J_{EO}$  de 200, 350, 500 e  $650 \text{ A/m}^2$ , respectivamente). Entretanto, em 90 min, as remoções já foram muito próximas as obtidas em 120 min (47, 39, 41 e 48% para as  $J$  de 200, 350, 500 e  $650 \text{ A/m}^2$ , respectivamente). Isso se deve ao fato de que em 90 min já havia sido formada uma quantidade suficiente de flocos capazes de capturar a matéria orgânica passível de ser removida por EC. A partir desse tempo, as diferenças entre as  $J_{EO}$  são menores. Isso pode estar possivelmente relacionado ao fato do excesso de flocos formados atrapalharem o transporte e ação dos oxidantes gerados na EO, dessa forma, o aumento da  $J_{EO}$  não levou a ganhos na eficiência de remoção de DQO no sistema combinado EC/EO.

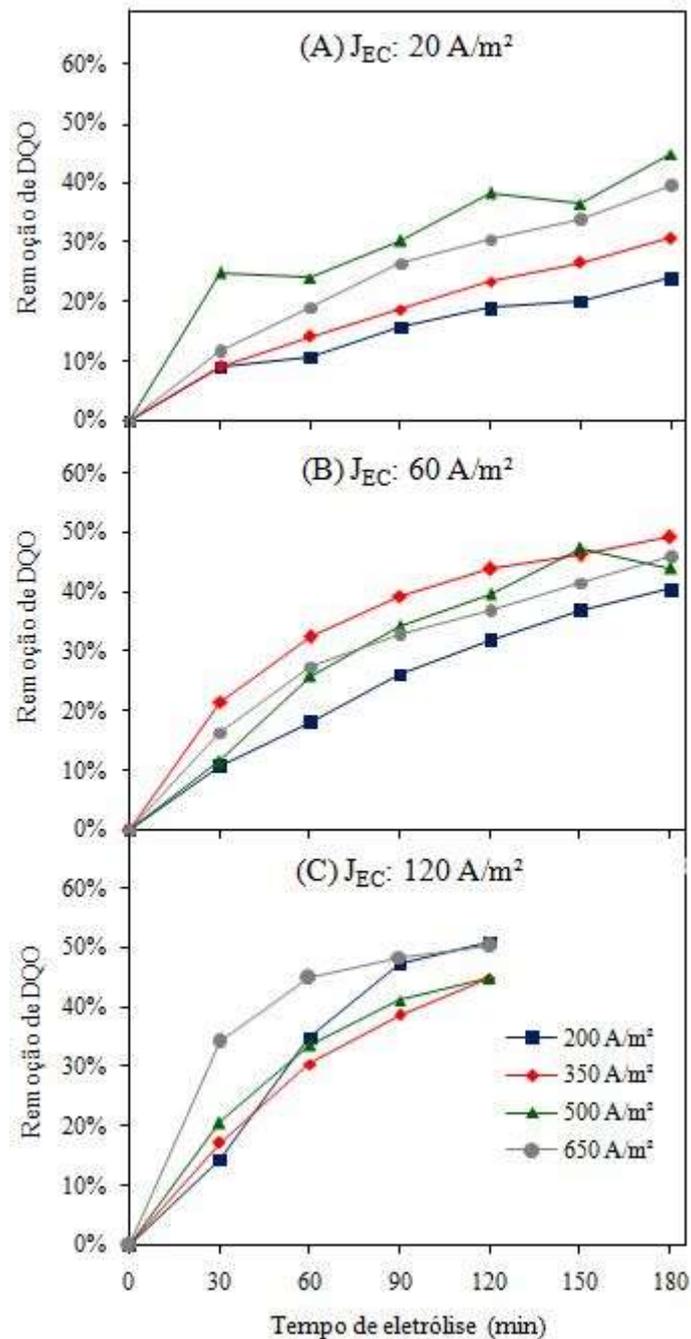


Figura 27- Influência da densidade de corrente na remoção da DQO de lixiviado bruto, variando as densidades de corrente na eletrocoagulação (20–120 A/m<sup>2</sup>) e eletrooxidação (200–400 A/m<sup>2</sup>).

A remoção da DQO do lixiviado no sistema EC/EO se dá pela absorção/adsorção no floco formado na EC. A matéria orgânica também pode ser removida pela EO por meio da reação com radicais fisissorvidos (Reação 8) e oxigênio ativo quimissorvido (Reação 9) gerados eletroquimicamente, ou ainda oxidação por compostos de cloro gerados via oxidação indireta (Reação 14) (PANIZZA, MARTINEZ-HUITLE, 2013).

Trabalhando com maiores densidades de corrente e com menor tempo de eletrólise (30 min), ILHAN, KURT, *et al.* (2008), tratando lixiviado de aterro sanitário por EC e utilizando eletrodos de Fe e Al, também concluíram que o aumento na  $J_{EC}$  acarretou no aumento da eficiência de remoção de DQO. Os autores aumentaram a  $J_{EC}$  de 348 para 631 A/m<sup>2</sup> e observaram que a eficiência de remoção de DQO passou de 45,5 para 59,1%.

Utilizando anodo de Ti/RuSnO<sub>2</sub> no tratamento de lixiviado por EO, PANIZZA e MARTINEZ-HUITLE (2013) atingiram apenas 35% de remoção de DQO (corrente de 2A, vazão de recirculação do efluente de 420 L/h em 8 h de eletrólise). Os autores atribuíram a baixa remoção à conversão parcial dos compostos orgânicos complexos a subprodutos de difícil oxidação.

### 5.3.4 Nitrogênio amoniacal

A Figura 28 (A) mostra a concentração de nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ao longo do tempo de eletrólise, aplicando as  $J_{EC}$  de 20 (A), 60 (B) e 120 A/m<sup>2</sup> (C) aos eletrodos de Al e variando as  $J_{EO}$  aplicadas aos eletrodos de TiRuO<sub>2</sub> de 200 a 650 A/m<sup>2</sup>. Em todas as densidades de corrente avaliadas, foi observado um decaimento das concentrações médias de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ao longo do tempo de eletrólise. O nitrogênio amoniacal é removido por oxidação direta na superfície do eletrodo ou oxidação indireta via oxidantes gerados eletroquimicamente (DEL MORO, PRIETO-RODRÍGUEZ, *et al.*, 2016, FERNANDES, SANTOS, *et al.*, 2014). Como os oxidantes são gerados ao longo do tempo, quanto maior o tempo de eletrólise, maior a oxidação do nitrogênio amoniacal. Ao final de 180 min, com a aplicação da  $J_{EC}$  de 20 A/m<sup>2</sup>, as eficiências de remoção foram de 17, 28, 42 e 49% utilizando as  $J_{EO}$  de 200, 350, 500 e 650 A/m<sup>2</sup>, respectivamente. Em todos os tempos de eletrólise, a  $J_{EO}$  de 650 A/m<sup>2</sup> (maior  $J_{EO}$  avaliada) levou às maiores eficiências de remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

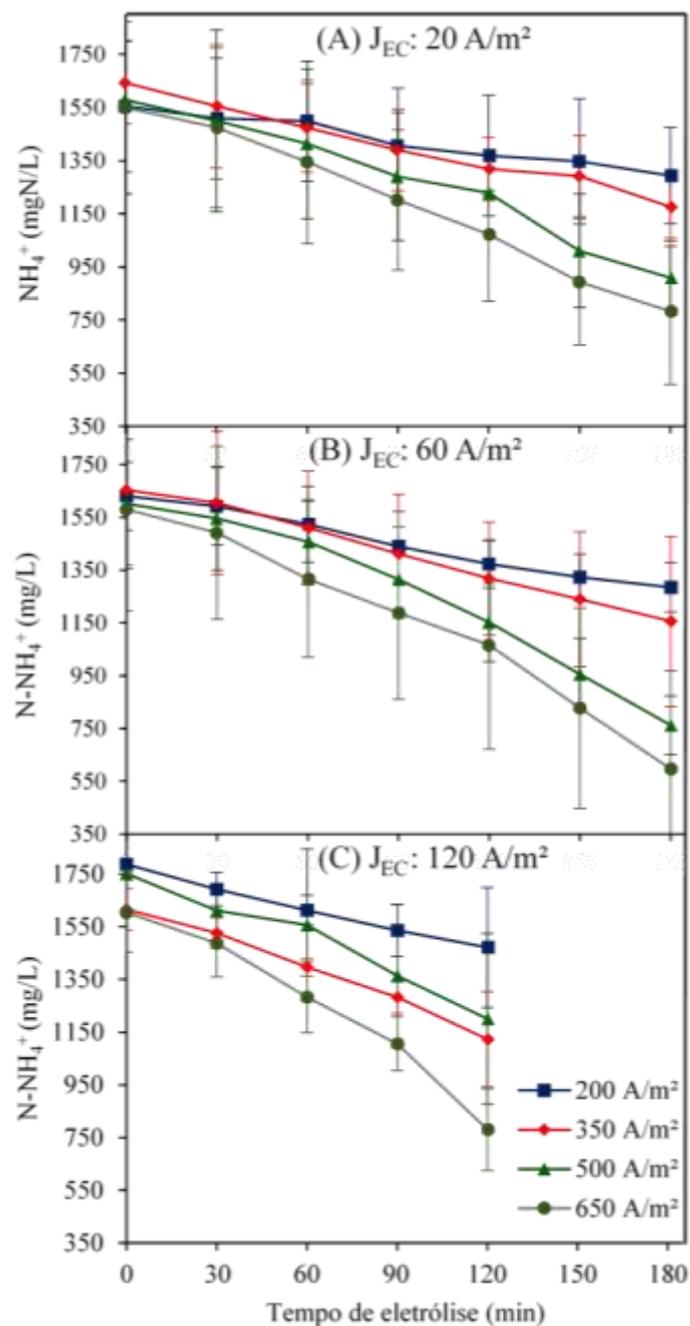


Figura 28- Influência da densidade de corrente na remoção de nitrogênio amoniacal, variando as densidades de corrente na eletrocoagulação (20–120 A/m<sup>2</sup>) e na eletrooxidação (200–400 A/m<sup>2</sup>).

Aplicando a  $J_{EC}$  de 60 A/m<sup>2</sup> aos eletrodos de Al, observa-se um decaimento da concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  mais pronunciado conforme ocorreu o aumento da  $J_{EO}$ . A geração de oxidantes na EC é inferior àquela obtida na EO devido às características dos eletrodos e densidades de corrente aplicadas. Dessa forma, a EO é a principal responsável pela oxidação da amônia. Ainda assim, a EC atua como coadjuvante na remoção de N-

$\text{NH}_4^+$ . Devido a isso, em 180 min de eletrólise, foi observado que, com o aumento na  $J_{EC}$  de 20 para 60  $\text{A/m}^2$  ocorreu uma elevação da remoção média de  $\text{N-NH}_4^+$  de 42 para 52% para a  $J_{EO}$  de 500  $\text{A/m}^2$  e de 49 para 62% para a  $J_{EO}$  de 650  $\text{A/m}^2$ . O mesmo foi observado por ILHAN, KURT, *et al.* (2008), também no tratamento de lixiviado por EC, os quais reportaram que, quando a densidade de corrente aplicada foi aumentada de 348 para 631  $\text{A/m}^2$ , a porcentagem de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  aumentou de 8,8 para 14,3% em 30 min de eletrólise.

As maiores eficiências de remoção com a  $J_{EC}$  de 120  $\text{A/m}^2$  (C) foram obtidas com a aplicação da  $J_{EO}$  de 650  $\text{A/m}^2$  no tempo de 120 min, condição na qual 51% do  $\text{N-NH}_4^+$  foi removido, enquanto que em menores  $J_{EC}$ , remoções próximas a essa só foram obtidas em tempos de eletrólise maiores, 48% em 150 min na  $J_{EC}$  de 60  $\text{A/m}^2$  e 49% em 180 min na  $J_{EC}$  de 20  $\text{A/m}^2$ .

### 5.3.5 pH

A Figura 29 mostra o comportamento do pH com a aplicação das  $J_{EC}$  20, 60 e 120  $\text{A/m}^2$ , para várias densidades de corrente na eletrooxidação (200–400  $\text{A/m}^2$ ). O pH inicial médio do lixiviado no início dos testes foi de  $8,4 \pm 1,4$ . Como pode ser observado, o valor do pH foi elevando ao longo do tempo para todas as combinações de densidade de corrente aplicadas aos eletrodos de Al ( $J_{EC}$ : 20, 60 e 120  $\text{A/m}^2$ ) e Ti/RuO<sub>2</sub> ( $J_{EO}$ : 200, 350, 500 e 650  $\text{A/m}^2$ ).

As maiores variações de pH ocorreram na  $J_{EC}$  de 120  $\text{A/m}^2$ . Ao final de 180 min nas  $J_{EC}$  de 20 e 60  $\text{A/m}^2$  e de 120 min na  $J_{EC}$  de 120  $\text{A/m}^2$ , os valores finais de pH do efluente variaram entre 8,6–8,8 para 20  $\text{A/m}^2$ , 9,0–9,3 para 60  $\text{A/m}^2$  e 9,4–9,6 para 120  $\text{A/m}^2$ . Pode-se observar que a EC tem um efeito maior na elevação do pH que a EO. Isso se dá principalmente devido à geração de  $\text{OH}^-$  no catodo pela quebra da molécula da água e formação de hidróxidos metálicos. Dessa forma, quanto maior a densidade de corrente aplicada na EC, maior a elevação do pH.

ILHAN, KURT *et al.* (2008), utilizando eletrodos de Al, no tratamento de lixiviado, também observaram um aumento do valor do pH do efluente conforme eram aplicadas maiores densidades de corrente. Aplicando a densidade de corrente de 348

A/m<sup>2</sup>, o pH do efluente aumentou de 8,3 a 8,9, já aplicando 631 A/m<sup>2</sup>, o aumento foi de 8,1 a 9,5.

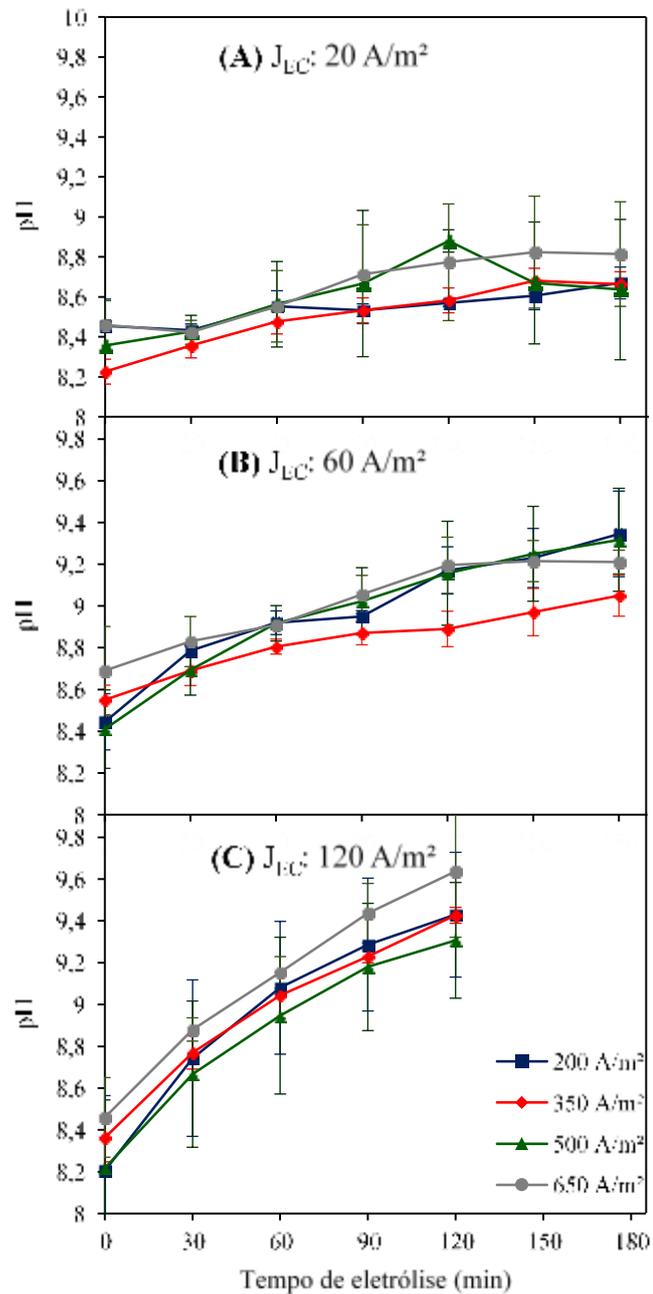


Figura 29- Variação do pH do lixiviado bruto durante o tratamento eletrolítico por EC/EO, variando as densidades de corrente na eletrocoagulação (20–120 A/m<sup>2</sup>) e na eletrooxidação (200–400 A/m<sup>2</sup>).

### 5.3.6 Condutividade

A Figura 30 mostra o decaimento da condutividade ao longo do tempo com a aplicação das  $J_{EC}$  de 20, 60 e 120 A/m<sup>2</sup>, variando a  $J_{EO}$  em 200, 350, 500 e 650 A/m<sup>2</sup>. Como pode ser observado, o valor da condutividade do lixiviado diminuiu ao longo do tempo. Quanto maior a densidade de corrente aplicada aos eletrodos de Al ( $J_{EC}$ ) e Ti/RuO<sub>2</sub> ( $J_{EO}$ ), maior a redução da condutividade. Na EC, a condutividade é reduzida devido à adsorção de íons aos flocos formados, assim as curvas de redução da condutividade seguem a mesma tendência da remoção dos poluentes. Já na EO, a redução da condutividade pode ser explicada pela conversão de íons cloreto (Cl<sup>-</sup>) a compostos clorados, conforme ilustrado pelas Reações 14, 15 e 16.

ILHAN, KURT *et al.* (2008) também observaram a redução da condutividade de 19,6 para 18,6 mS/cm aplicando a densidade de corrente de 348 A/m<sup>2</sup> e de 19,6 para 18,3 mS/cm com 631 A/m<sup>2</sup>, no tratamento de lixiviado por EC.

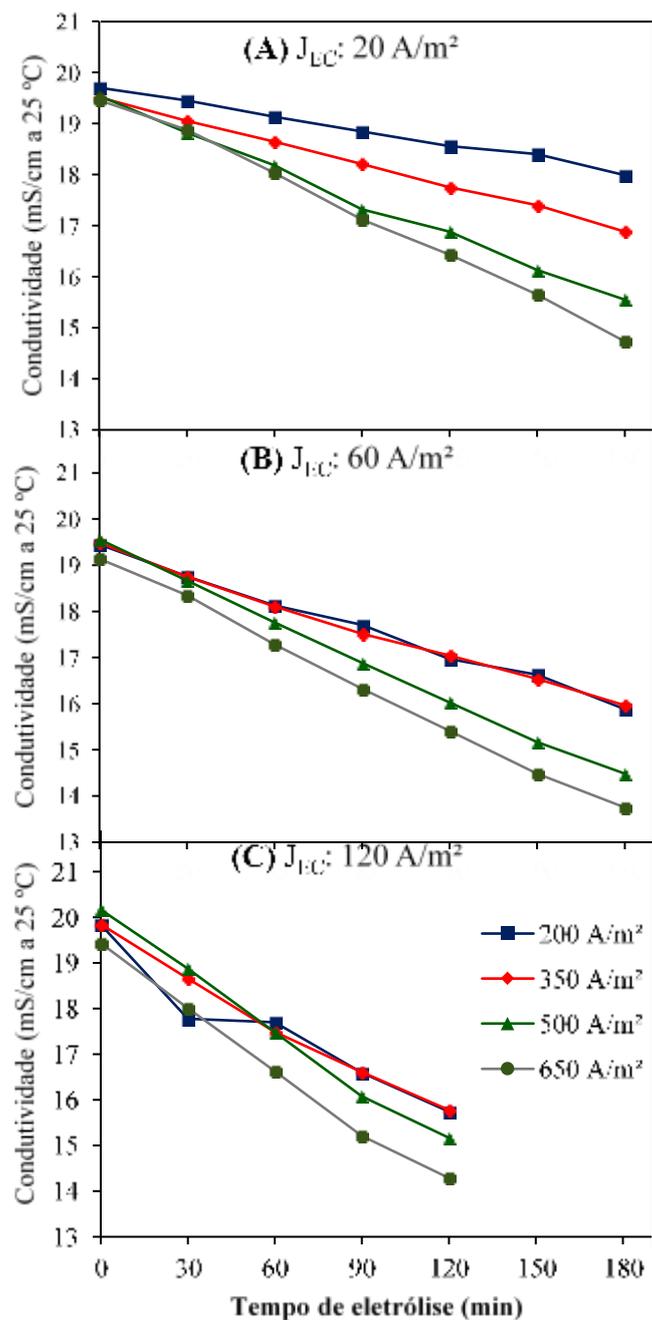


Figura 30- Variação da condutividade do lixiviado bruto ao longo do tratamento eletrolítico por EC/EO, variando as densidades de corrente na eletrocoagulação (20–120 A/m<sup>2</sup>) e na eletrooxidação (200–400 A/m<sup>2</sup>).

### 5.3.7 Temperatura

A Figura 31 (A) mostra o aumento da temperatura após o tratamento combinado EC/EO, aplicando aos eletrodos de Al a densidade de corrente de 20 A/m<sup>2</sup> e variando a densidade de corrente na EO (200 – 650 A/m<sup>2</sup>). Pode-se observar o aumento da temperatura ao longo do tempo, o qual foi mais pronunciado com a aplicação de maiores

$J_{EO}$ . O aumento da  $J_{EO}$  de 200 para 650 A/m<sup>2</sup> acarretou em uma elevação da temperatura ao final de 180 min de  $35 \pm 2,1$  para  $68 \pm 2,8^{\circ}\text{C}$ . A temperatura aumentou no reator devido às reações eletroquímicas, sendo a variação desse parâmetro dependendo do tempo de eletrólise, corrente aplicada e material dos eletrodos (ILHAN, KURT, *et al.*, 2008). Na Figura 31 (B) é apresentado o comportamento da temperatura com a  $J_{EC}$  de 60 A/m<sup>2</sup> variando a  $J_{EO}$  (200 – 650 A/m<sup>2</sup>). Assim como ocorreu com a  $J_{EC}$  de 20 A/m<sup>2</sup> (Figura 31 (A)), para a  $J_{EC}$  de 60 A/m<sup>2</sup>, o maior aumento da temperatura ocorreu na maior  $J_{EO}$  avaliada, 600 A/m<sup>2</sup>, para a qual a temperatura ao final de 180 min foi  $75,3^{\circ}\text{C}$ . O aumento da temperatura com a  $J_{EC}$  de 120 A/m<sup>2</sup> variando a  $J_{EO}$  (200 – 650 A/m<sup>2</sup>) está ilustrado na Figura 31 (C). Nas mesmas condições de tempo de eletrólise e  $J_{EO}$ , o aumento da temperatura na  $J_{EC}$  de 120 A/m<sup>2</sup> foi superior às obtidas para a  $J_{EC}$  de 20 (A) e 60 A/m<sup>2</sup> (B). Ao final de 180 min, para a  $J_{EO}$  de 650 A/m<sup>2</sup>, as temperaturas finais foram de  $68 \pm 2,8^{\circ}\text{C}$  e  $75 \pm 4^{\circ}\text{C}$  para as  $J_{EC}$  de 20 (A) e 60 A/m<sup>2</sup> (B), enquanto que para a  $J_{EC}$  de 120 A/m<sup>2</sup>, já em 120 min de eletrólise, a temperatura média já alcançava  $82,6 \pm 9,6^{\circ}\text{C}$ .

De um modo geral, tanto a  $J_{EC}$  quanto a  $J_{EO}$  influenciaram a elevação da temperatura. Apesar das correntes aplicadas na EC serem menores que na EO, a área superficial de eletrodos da EC é maior que na EO. Dessa forma, as correntes aplicadas aos dois processos influenciaram a variação da temperatura. ILHAN, KURT *et al.* (2008) também observaram o aumento da temperatura no tratamento de lixiviado por EC. Para a  $J_{EC}$  de 348 A/m<sup>2</sup>, a temperatura aumentou de 23,8 para 25,5°C com eletrodos de Al e para 25,3°C com eletrodos de Fe.

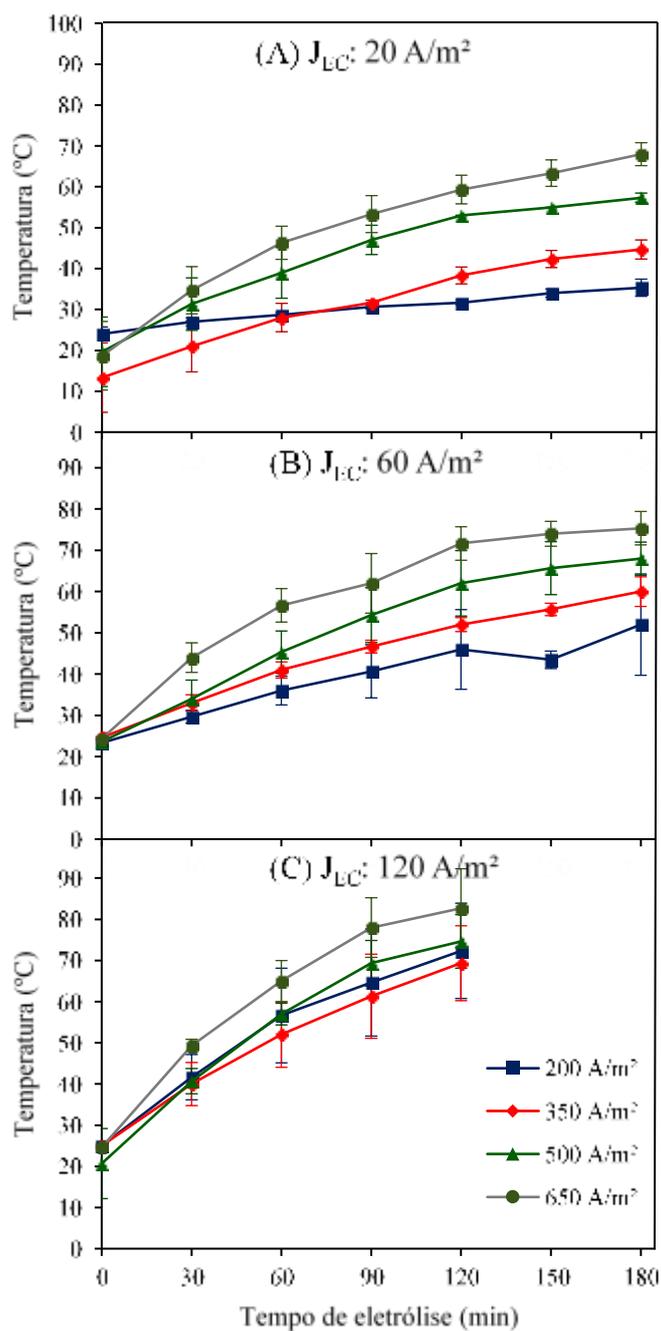


Figura 31- Influência da densidade de corrente usada na eletrooxidação na temperatura ao longo do tratamento com várias densidades de corrente na eletrocoagulação.

### 5.3.8 Consumo energético

A Figura 32 mostra o perfil do consumo energético médio ao longo do tempo com a aplicação da  $J_{EC}$  de  $20 \text{ A/m}^2$  aos eletrodos de Al, combinada com diferentes  $J_{EO}$  (200 a  $650 \text{ A/m}^2$ ). Para todos os tempos de eletrólise, a  $J_{EO}$  de  $650 \text{ A/m}^2$ , aplicada aos eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub>, foi aquela em que o consumo energético por DQO removida foi maior. Isso

ocorreu devido à aplicação de correntes maiores aos eletrodos para garantir a elevada densidade de corrente, o que não necessariamente acarretou em maiores eficiências de remoção, fazendo com que o consumo de energia por DQO removida fosse maior. Na  $J_{EO}$  de  $200 \text{ A/m}^2$ , o consumo energético por DQO removida foi o menor dentre todas as  $J$  avaliadas na EO devido, principalmente, às baixas correntes aplicadas. Entretanto, as eficiências de remoção de DQO foram baixas nessa condição.

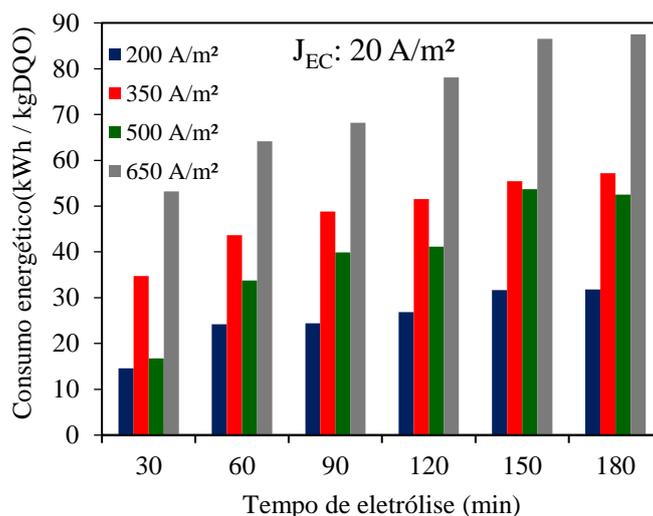


Figura 32- Influência da densidade de corrente aplicada na eletrooxidação no consumo energético específico (por kg de DQO removida), em diferentes tempos de eletrólise, para a densidade de corrente na eletrocoagulação de  $20 \text{ A/m}^2$ .

A Figura 33 mostra o perfil do consumo energético médio ao longo do tempo com a aplicação da  $J_{EC}$  de  $60 \text{ A/m}^2$  combinada com diferentes  $J_{EO}$  ( $200$  a  $650 \text{ A/m}^2$ ). Na  $J_{EC}$  de  $60 \text{ A/m}^2$ , observa-se mais uma vez que a  $J_{EO}$  de  $650 \text{ A/m}^2$  apresentou o maior valor de consumo energético por Kg de DQO removida. Em todas as densidades de corrente avaliadas ocorreu o aumento na relação consumo energético por DQO removida ao longo do tempo. Isso ocorre porque no início do tratamento, a DQO é maior, dessa forma, a eficiência de corrente é alta. Entretanto, com o tempo a DQO vai sendo removida o seu valor diminui e a DQO remanescente torna-se cada vez mais difícil de ser removida, o que diminui a eficiência de corrente. Além disso, quanto maior o tempo de eletrólise, maior o consumo energético.

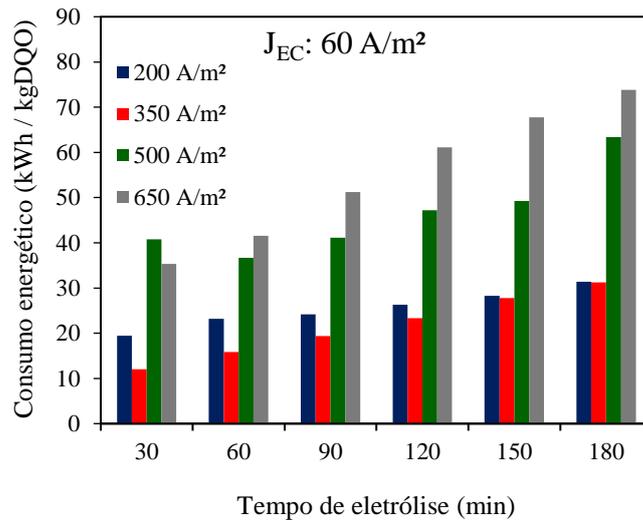


Figura 33- Influência da densidade de corrente aplicada na eletrooxidação no consumo energético específico (por kg de DQO removida), em diferentes tempos de eletrólise, para a densidade de corrente na eletrocoagulação de  $60 \text{ A/m}^2$ .

A Figura 34 mostra o perfil do consumo energético médio ao longo do tempo com a aplicação da  $J_{EC}$  de  $120 \text{ A/m}^2$  combinando diferentes  $J_{EO}$  (de  $200$  a  $650 \text{ A/m}^2$ ). Pode-se observar que nos primeiros 30 min de eletrólise, o consumo entre as  $J_{EO}$  é muito próximo, entretanto vai se diferenciando ao longo no tempo. No final dos 120 min de teste, o consumo foi de 37,35, 62,45, 149,26 e 72,04 kWh/kg de DQO removida para as  $J_{EO}$  de 200, 350, 500 e  $650 \text{ A/m}^2$ , respectivamente.

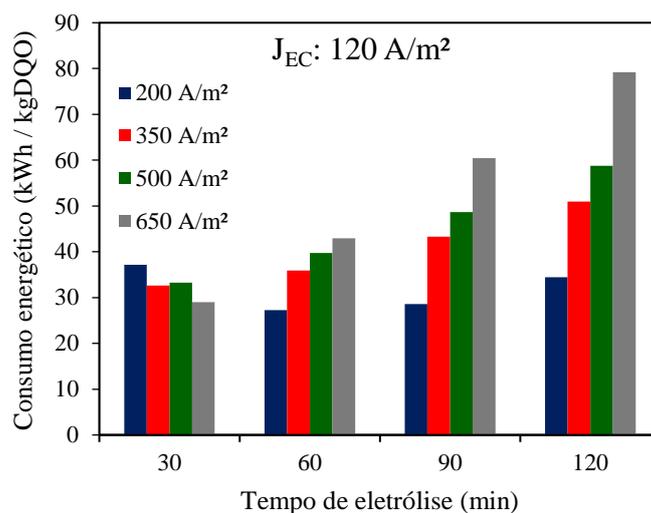


Figura 34- Influência da densidade de corrente aplicada na eletrooxidação no consumo energético específico (por kg de DQO removida), em diferentes tempos de eletrólise, para a densidade de corrente na eletrocoagulação de  $120 \text{ A/m}^2$ .

### 5.3.9 Avaliação do efeito da concentração e fonte de íons cloreto na EC/EO

Nesta etapa, foi avaliada a influência das concentrações de cloreto de 3,5 (concentração presente no lixiviado sem a adição de eletrólitos), 6, e  $8 \text{ gCl}^-/\text{L}$ , utilizando NaCl e HCl como fonte de cloreto. O objetivo foi investigar se o lixiviado bruto já continha quantidade suficiente de eletrólitos e quais seriam os efeitos do aumento da concentração e do tipo de eletrólitos no tratamento eletrolítico.

Na realização dos ensaios variando a concentração de  $\text{Cl}^-$ , foi utilizada a  $J_{EC}$  de  $20 \text{ A/m}^2$  e a  $J_{EO}$  de  $500 \text{ A/m}^2$ , variando o tempo de eletrólise de 30 a 180 min. A Figura 35 (A e B) mostra a variação do pH e da condutividade ao longo do tempo de eletrólise ao longo do o tratamento combinado EC/EO, variando a fonte de eletrólitos (HCl e NaCl) e a concentração de íons  $\text{Cl}^-$  (6,5 e  $8 \text{ mg/L}$ ). No lixiviado bruto e com a adição de NaCl, o pH inicial do efluente foi o mesmo (Figura 35 A), uma vez o que NaCl não interfere muito no valor do pH. Dessa forma, o comportamento do pH ao longo do tratamento foi o mesmo, aumentando com o decorrer do tempo devido principalmente à geração de  $\text{OH}^-$  durante a eletrólise, conforme já mencionado. Por outro lado, com o incremento de  $\text{Cl}^-$  por adição de HCl ao lixiviado até que a concentração desse íon fosse 6,5 e  $8 \text{ g/L}$ , o pH inicial caiu para valores médios de 7,19 e 6,97, respectivamente. Durante os primeiros 90 min de eletrólise, o pH aumentou para 8,31 e 7,9 nas condições de 6,5 e  $8 \text{ g Cl}^-/\text{L}$ ,

respectivamente. Já em 120 min, iniciou um decaimento do pH, sendo que ao final de 180 min, esse foi de 7,88 para 6,5 g Cl<sup>-</sup>/L e 6,48 para 8 g Cl<sup>-</sup>/L.

Como pode ser observado na Figura 35 (B), a adição de NaCl permitiu um maior aumento na condutividade do lixiviado do que HCl. Com a adição de NaCl, tanto os íons Cl<sup>-</sup> quanto os íons Na<sup>+</sup> dissociados contribuem para o aumento da condutividade. Já com a adição de HCl, devido à alcalinidade elevada do lixiviado, foi observado que ocorreram reações de neutralização que consumiram os íons H<sup>+</sup>. Dessa forma, utilizando o HCl, o aumento da condutividade é atribuído prioritariamente aos íons Cl<sup>-</sup>. Em todos os ensaios, a condutividade diminuiu ao longo do tempo de eletrólise devido ao consumo dos íons Cl<sup>-</sup> no meio para a geração de cloro, conforme descrito na Reação 14.

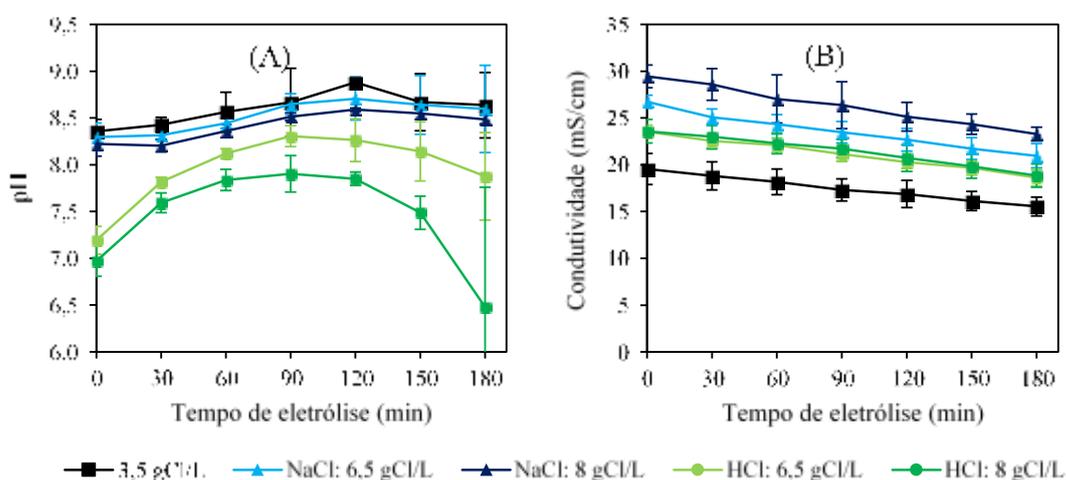


Figura 35- Variação do pH (A) e condutividade (B) do lixiviado ao longo da EC/EO variando a concentração (3,5 – 8,0g/L) e fonte de Cl<sup>-</sup> (NaCl e HCl), J<sub>EC</sub>: 20 A/m<sup>2</sup> e J<sub>EO</sub>: 500 A/m<sup>2</sup>.

A Figura 36 mostra a variação da remoção média de DQO ao longo do tempo, variando a concentração de íons Cl<sup>-</sup> adicionando HCl ou NaCl, aplicando a J<sub>EC</sub> de 20 A/m<sup>2</sup> e a J<sub>EO</sub> de 500 A/m<sup>2</sup>. O lixiviado bruto, sem a adição de eletrólitos, já apresentava a concentração de 3,5 g Cl<sup>-</sup>/L. Dessa forma, quando comparada às remoções sem a adição de eletrólitos nas mesmas condições, o incremento de íons à solução não ofereceu grandes melhorias na remoção de DQO. De um modo geral, a adição de Cl<sup>-</sup> por HCl levou a maiores eficiências de remoção de DQO do que por NaCl. Isso ocorreu não necessariamente pelo incremento de íons no meio, mas pela diminuição do pH a valores mais próximos do neutro, o que melhora a eficiência do tratamento eletroquímico.

Condições extremas de pH (ácido ou básico) afetam o mecanismo de coagulação levando à formação de espécies indesejadas (YETILMEZSOY, ILHAN, *et al.*, 2009). Ao final de 180 min, a eficiência de remoção de DQO foi de 44,9% com o lixiviado sem a adição de cloreto, 42,2 e 48,8% com o lixiviado para 6,5 e 8,0 g Cl<sup>-</sup>/L com incremento de HCl e 36,3 e 34,3% para 6,5 e 8,0 g Cl<sup>-</sup>/L com incremento de NaCl.

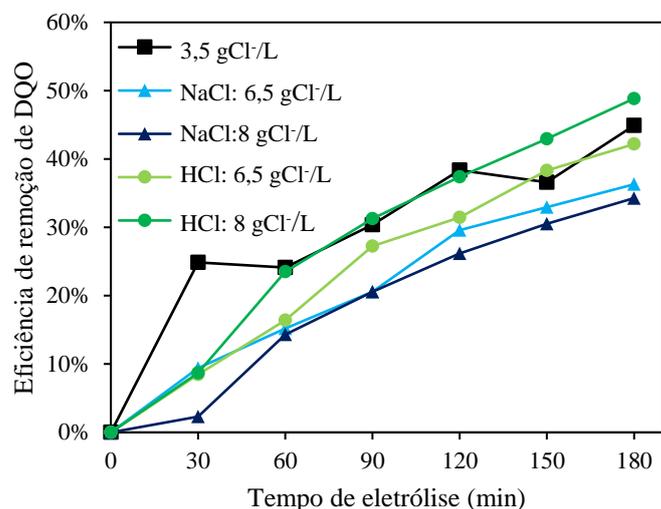


Figura 36- Remoção média da DQO do lixiviado, variando a concentração (3,5 – 8g/L) e a fonte de cloreto (NaCl e HCl),  $J_{EC}$ :20 A/m<sup>2</sup> e  $J_{EO}$ :500 A/m<sup>2</sup>.

A Figura 37 mostra o decaimento da cor do lixiviado bruto e com o incremento de cloreto pela adição de HCl ou NaCl para alcançar as concentrações de 6,5 e 8 g Cl<sup>-</sup>/L, ao longo do tratamento combinado EC/EO. Assim como ocorreu com a remoção da DQO (Figura 35), para a cor, os percentuais de remoção entre as condições foram muito próximos para um mesmo tempo de eletrólise. As maiores eficiências de remoção de cor foram com a adição de cloretos via HCl, uma vez que esse composto, além de adicionar eletrólitos no meio, contribui para a diminuição do pH, levando a valores próximo ao neutro. Ao final de 180 min, as remoções de cor foram de 86,7% com o lixiviado sem a adição de cloretos, 96,2 e 97,9% com o lixiviado adicionado de HCl contendo 6,5 e 8,0 g Cl<sup>-</sup>/L, e 92 e 92,2% com o lixiviado adicionado de NaCl contendo 6,5 e 8,0 g Cl<sup>-</sup>/L, respectivamente.

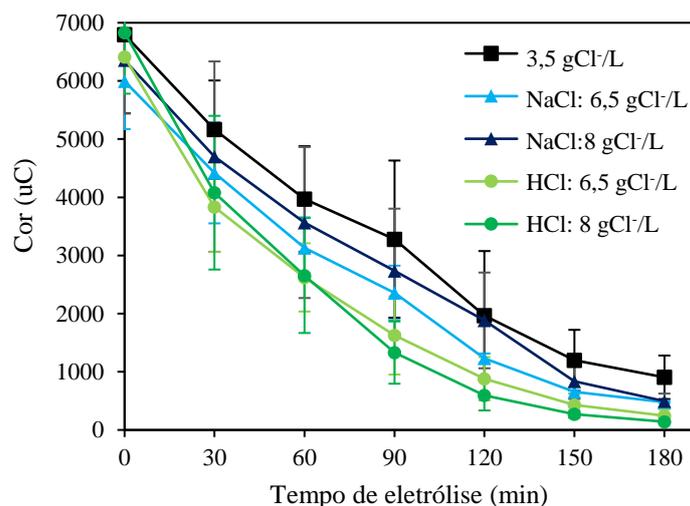


Figura 37- Variação da cor do lixiviado no tratamento por EC/EO variando a concentração (3,5 – 8,0 g/L) e a fonte de  $\text{Cl}^-$  (NaCl e HCl),  $J_{\text{EC}}:20 \text{ A/m}^2$  e  $J_{\text{EO}}:500 \text{ A/m}^2$ .

A Figura 38 mostra a variação da concentração do  $\text{N-NH}_4^+$  ao longo do tratamento eletroquímico do lixiviado bruto e com a adição de  $\text{Cl}^-$  usando HCl e NaCl. De um modo geral, quanto maior a concentração de  $\text{Cl}^-$  no meio, maior a geração de oxidantes e, conseqüentemente, maior a eficiência de remoção. As remoções de  $\text{N-NH}_4^+$  com o incremento de  $\text{Cl}^-$  (por adição de HCl e NaCl) foram ligeiramente superiores às obtidas com o lixiviado bruto. O lixiviado sem a adição de eletrólitos já contém uma concentração elevada de cloreto (3500 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$ ), o que já garante a oxidação de  $\text{N-NH}_4^+$  nas condições avaliadas ( $J_{\text{EC}}: 20 \text{ A/m}^2$  e  $J_{\text{EO}}: 500 \text{ A/m}^2$ ). Ao final de 180 min, a remoção média de  $\text{N-NH}_4^+$  foi de 42% para o lixiviado bruto, e 52% e 50% para o lixiviado com adição de 6,5 e 8,0 g  $\text{Cl}^-/\text{L}$  via HCl. Já com a adição de NaCl, a remoção foi de 60% e 54% para as concentrações de  $\text{Cl}^-$  de 6,5 e 8,0 g/L, respectivamente.

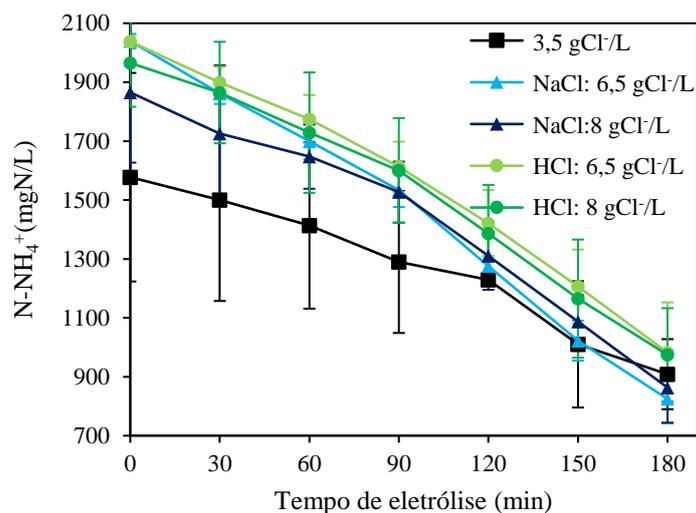


Figura 38- Variação da concentração média de nitrogênio amoniacal após o tratamento por EC/EO variando a concentração (3,5 – 8,0 g/L) e a fonte de Cl<sup>-</sup> (NaCl e HCl), J<sub>EC</sub>:20 A/m<sup>2</sup> e J<sub>EO</sub>:500 A/m<sup>2</sup>.

A Figura 39 mostra o aumento da temperatura ao longo da eletrólise adicionando HCl e NaCl como fonte de eletrólitos. Espera-se que quanto maior a concentração de eletrólitos, maior a condutividade da solução, e, dessa forma, menor a possibilidade de perdas ôhmicas durante o transporte de elétrons e consequentemente menor o aumento de temperatura. Entretanto, como pode ser visto na Figura 38, não houve diferenças no perfil da temperatura devido ao aumento da concentração de cloretos no meio, uma vez que o lixiviado bruto já continha condutividade suficiente para garantir o transporte de íons no tratamento eletroquímico. Ao final de 180 min, as temperaturas médias finais foram de 57,3°C para o lixiviado sem a adição de eletrólitos, 58,3 e 57,3°C com a adição de HCl (6,5 e 8 gCl<sup>-</sup>/L, respectivamente) e 57,3 e 57°C com adição de NaCl (6,5 e 8 g Cl<sup>-</sup>/L, respectivamente).

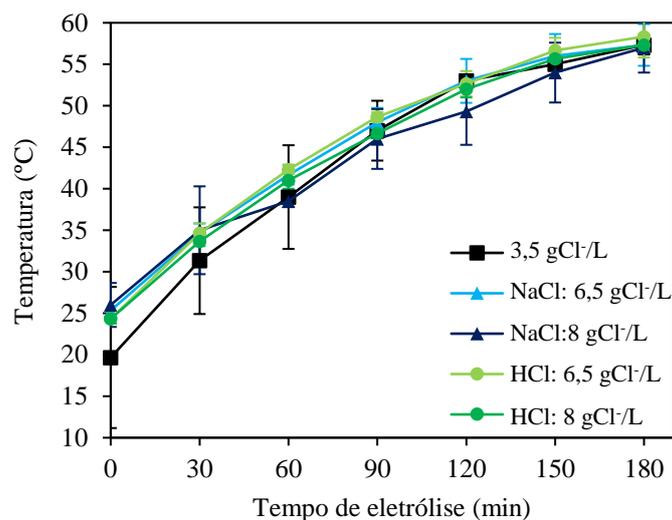


Figura 39- Variação da temperatura ao longo do tratamento por EC/EO variando a concentração (3,5 – 8,0 g/L) e a fonte de Cl<sup>-</sup> (NaCl e HCl),  $J_{EC}:20 \text{ A/m}^2$  e  $J_{EO}:500 \text{ A/m}^2$ .

A Figura 40 mostra o consumo energético por volume de efluente tratado pelo processo combinado EC/EO tratando o lixiviado bruto e com a adição de eletrólitos via HCl e NaCl. A adição de eletrólitos diminui a resistividade do efluente, dessa forma, a tensão elétrica foi menor, diminuindo o consumo de energia elétrica.

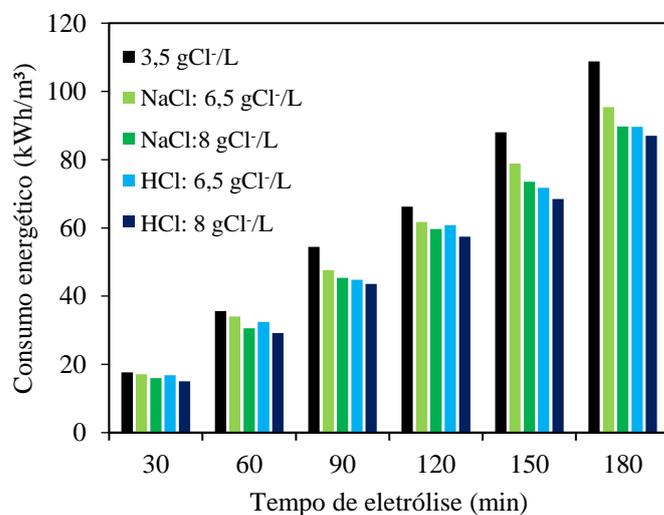


Figura 40- Consumo energético por volume de efluente tratado variando a concentração (3,5 – 8,0 g/L) e a fonte de Cl<sup>-</sup> (NaCl e HCl),  $J_{EC}:20 \text{ A/m}^2$  e  $J_{EO}:500 \text{ A/m}^2$ .

Como pode ser observado na Figura 40, o consumo energético com a adição de NaCl foi menor que com HCl devido ao maior aumento da condutividade e consequentemente a queda da resistência elétrica do lixiviado. Nos primeiros 30 min, o consumo energético foi muito próximo entre as condições avaliadas. Entretanto, com o

passar do tempo, as diferenças entre o consumo para o lixiviado bruto e com a adição de  $\text{Cl}^-$  foram maiores. Ao final dos 180 min, o consumo energético foi 108,8 kWh/m<sup>3</sup> com o lixiviado sem a adição de eletrólitos, 95,4 e 89,7 kWh/m<sup>3</sup> com a adição de HCl (6,5 e 8 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$ , respectivamente) e 89,6 e 87 kWh/m<sup>3</sup> com adição de NaCl (6,5 e 8 mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$ , respectivamente).

### 5.3.10 Biodegradabilidade

Com o intuito de avaliar um possível aumento da biodegradabilidade do lixiviado após o tratamento por EC/EO e o efeito da adição de eletrólitos, foi realizado o teste de biodegradabilidade de Zahn-Wellens. A Figura 41 mostra os resultados do teste de biodegradabilidade realizado com as amostras de lixiviado bruto e após tratamento combinado EC/EO ( $J_{\text{EC}}$ : 20 A/m<sup>2</sup>;  $J_{\text{EO}}$ : 500 A/m<sup>2</sup>; 180 min de eletrólise), com a adição de HCl e NaCl, nas concentrações de  $\text{Cl}^-$  de 6,5 g/L, bem como o lixiviado tratado sem adição de eletrólitos e o controle (solução mineral + solução de glicose + inóculo).

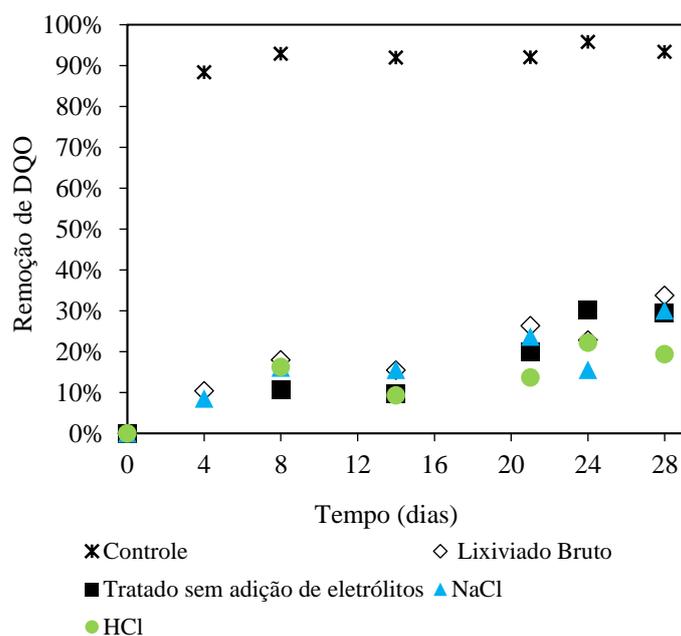


Figura 41- Teste de biodegradabilidade de Zahn-Wellens do lixiviado bruto, tratado sem adição de eletrólitos e tratado com a adição de HCl e NaCl (6,5 gCl<sup>-</sup>/L).

A porcentagem de remoção apresentada na Figura 41 indica a biodegradabilidade da amostra. Como pode ser visto, a DQO da amostra controle foi quase totalmente removida nos primeiros 4 dias, pois a solução controle é totalmente biodegradável, o que

indica que o inóculo utilizado estava ativo e as condições foram propícias à remoção biológica da matéria orgânica biodegradável no teste.

A biodegradabilidade do lixiviado bruto foi de 34% após 28 dias, indicando que a matéria orgânica presente no lixiviado é de difícil degradação por processos biológicos, o que é comum em lixiviados de aterros sanitários maduros. Valores próximos foram reportados por COSTA *et al.* (2018) avaliando a biodegradabilidade de um lixiviado de um aterro sanitário próximo ao aterro em que foi coletado o efluente do presente estudo. Esses autores obtiveram 30% de remoção de DQO ao final dos 28 dias de ensaio.

Em relação às amostras de lixiviado tratado, a biodegradabilidade ao final dos 28 dias foi de 30% tanto para o lixiviado tratado sem a adição de eletrólitos como para aquele com a adição de NaCl e 19% para o lixiviado com a adição de HCl. Dessa forma, a biodegradabilidade foi reduzida com o tratamento combinado EC/EO. Isso ocorreu devido à remoção de DQO por processos eletroquímicos ser não seletiva, removendo tanto a matéria orgânica biodegradável como a não biodegradável. O teste de biodegradabilidade de Zahn-Wellens simula os processos biológicos convencionais como o sistema de lodos ativados. Entretanto, em sistemas de tratamento biológico avançados como o MBBR, o tempo de residência da biomassa no reator é muito maior que o TRH do efluente, promovendo um período maior para adaptação da biomassa em relação à assimilação de compostos mais complexos e sensibilidade a possíveis subprodutos tóxicos gerados.

#### **5.4 Quarta etapa: Tratamento biológico do lixiviado bruto e pré-tratado eletroquimicamente por sistema Anaeróbio/MBBR**

Apesar do teste de Zahn-Wellens não indicar o aumento da biodegradabilidade após o tratamento por EC/EO por sistemas biológicos convencionais, como lagoas e lodos ativados e variantes, o teste não prevê o desempenho em um sistema de tratamento biológico com biomassa aderida como o MBBR. O teste é focado na remoção de matéria orgânica e não fornece informações em relação à remoção de  $N-NH_4^+$ , um parâmetro de controle crítico no tratamento de lixiviado frente às elevadas concentrações presentes nesse tipo de efluente. Dessa forma, a presente etapa objetiva avaliar a eficiência de um sistema anaeróbio na remoção de matéria orgânica do lixiviado bruto e previamente tratado por EC/EO sem a necessidade de injeção de ar, seguido de um sistema aeróbio

para remoção da matéria orgânica não removida na etapa anaeróbia e oxidação do  $\text{N-NH}_4^+$ .

#### 5.4.1 DQO

Na Figura 42 é apresentada a DQO antes e depois do tratamento biológico do lixiviado bruto e pré-tratado por EC/EO ( $J_{EC}$ : 20  $\text{A/m}^2$ ;  $J_{EO}$ : 500  $\text{A/m}^2$  e tempo de eletrólise: 120 min). A concentração média de DQO na entrada do sistema alimentado com lixiviado bruto foi de  $2611,68 \pm 344,2$  mg/L. De um modo geral, uma pequena fração da DQO foi removida no reator anaeróbio (9%  $\pm 5\%$ ). Já para o MBBR, ocorreu um pequeno aumento da DQO efluente de 8% em relação à entrada desse reator. Esse resultado pode estar relacionado com a liberação de substâncias poliméricas extracelulares (EPS-Extracellular polymeric substances), em função de possível inibição da microbiota presente no biofilme pelos componentes do lixiviado bruto.

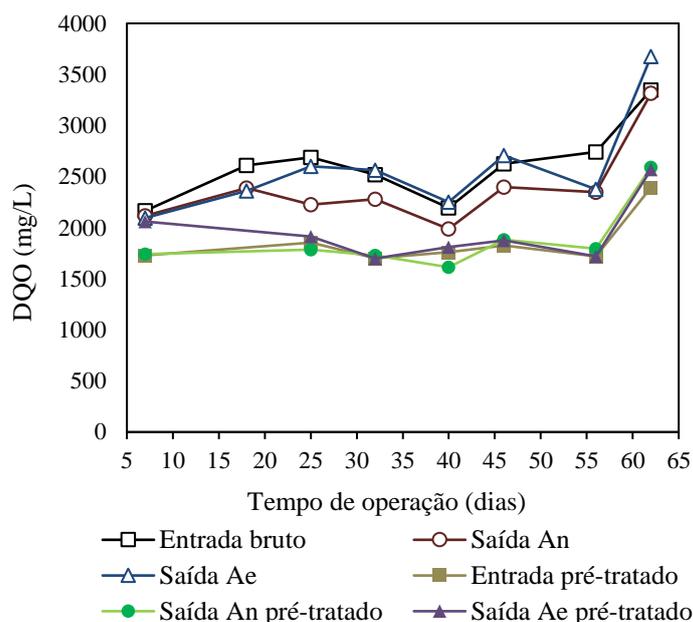


Figura 42- DQO do lixiviado bruto e pré-tratado por EC/EO na entrada do sistema, saída do filtro anaeróbio (An) e saída do MBBR (Ae).

Já para o lixiviado pré-tratado eletroquimicamente, a concentração média de DQO na entrada do sistema biológico foi de  $1854,95 \pm 226,4$ . Esse valor é menor em relação ao lixiviado bruto pois parte da matéria orgânica foi removida na etapa eletroquímica. Como pode ser observado, tanto no reator anaeróbio quanto no MBBR, não houve remoção de DQO. De fato, conforme mostrado na Figura 41, após o tratamento

eletroquímico por EC/EO, a biodegradabilidade do lixiviado não aumentou. Além disso, a pequena fração de matéria orgânica biodegradável presente no lixiviado bruto foi possivelmente removida no tratamento eletroquímico, uma vez que este não é seletivo na remoção de DQO, removendo tanto a fração biodegradável como a recalcitrante da matéria orgânica.

#### 5.4.2 Nitrogênio amoniacal

As concentrações de nitrogênio amoniacal antes e depois do tratamento biológico do lixiviado bruto e pré-tratado por EC/EO são mostradas na Figura 43. Devido aos microrganismos nitrificantes demandarem um período maior de crescimento no meio, a quantificação dos parâmetros relacionados à remoção dos compostos nitrogenados ocorreu a partir de 18 dias de operação do reator. A concentração média de nitrogênio amoniacal na entrada do sistema alimentado com lixiviado bruto e efluente pré-tratado eletroquimicamente foi de  $584,5 \pm 57,8$  mg/L e  $275 \pm 50,5$  mg/L, respectivamente. Uma vez que na etapa anaeróbia o  $\text{N-NH}_4^+$  não é removido, as concentrações na saída dos reatores anaeróbios foram próximas da entrada, não ocorrendo hidrólise de nitrogênio orgânico a amoniacal. As eficiências médias de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  após os MBBRs foram de  $55 \pm 5\%$  para o sistema que recebeu o lixiviado bruto e  $57 \pm 12\%$  para aquele alimentado com lixiviado pré-tratado. Entretanto, devido aos elevados valores de pH observados na saída dos MBBRs (tratando lixiviado bruto:  $9,0 \pm 0,18$  e pré-tratado:  $9,0 \pm 0,16$ ) e as concentrações de  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  geradas, o  $\text{N-NH}_4^+$  foi possivelmente removido também por arraste (*air stripping*), principalmente nos primeiros dias de operação.

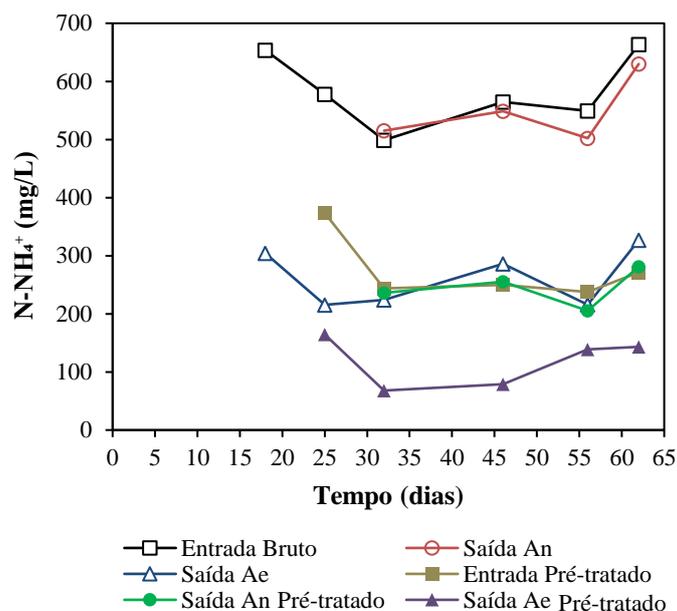


Figura 43- Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada, saída do filtro anaeróbio (An) e saída do MBBR (Ae) para os sistemas alimentados com lixiviado bruto e pré-tratado por EC/EO.

### 5.4.3 Nitrito

Como pode ser observado na Figura 44, a concentração média de  $\text{NO}_2^-$  na entrada do sistema foi de  $0,16 \pm 0,05$  mg/L para alimentação com o lixiviado bruto e  $0,25 \pm 0,18$  mg/L para alimentação com lixiviado pré-tratado. Não foram realizadas análises de nitrito antes do dia 25. Durante os 46 primeiros dias, as concentrações de nitrito permaneceram constantes ( $0,13 \pm 0,01$  mgN/L), entretanto, nos dias 56 e 62, a concentração na saída aumentou para 16,61 e 17,68 mgN/L, respectivamente, devido à nitrificação parcial no MBBR. Já para o sistema alimentado com lixiviado previamente tratado, a concentração de nitrito na saída do MBBR manteve-se constante ( $0,65 \pm 0,54$  mg/L), assim como ocorreu com a geração de nitrato, indicando pouca ou nenhuma atividade nitrificante.

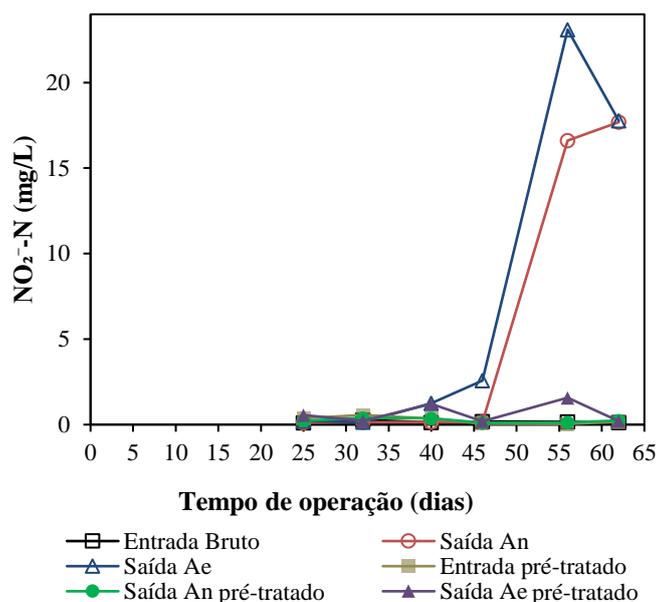


Figura 44- Concentração de nitrito no lixiviado bruto e pré-tratado por EC/EO na entrada do sistema, saída do filtro anaeróbico (An) e saída do MBBR (Ae).

#### 5.4.4 Nitrato

Na Figura 45 são apresentadas as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  no lixiviado bruto e pré-tratado por EC/EO na entrada e saída dos biofiltros anaeróbios e MBBRs. A avaliação da concentração de nitrato ocorreu a partir do 25º dia de operação. O lixiviado pré-tratado apresentava uma concentração maior de  $\text{NO}_3^-$  devido à oxidação eletroquímica, em que parte do nitrogênio amoniacal é convertida em nitrato. Na saída do reator anaeróbico que recebeu o efluente pré-tratado, a concentração de nitrato reduziu em alguns pontos, enquanto que, na saída do MBBR, essa foi muito próxima à entrada. Já para o lixiviado bruto, a nitrificação foi aumentando ao longo do tempo de operação do sistema. Entre os dias 25 a 56, foi gerado em média  $2,49 \pm 0,39$  mg/L de  $\text{NO}_3^-$ , já no dia 62 foi gerado 31,88 mg/L, indicando que microrganismos nitrificantes estavam se estabelecendo no MBBR.

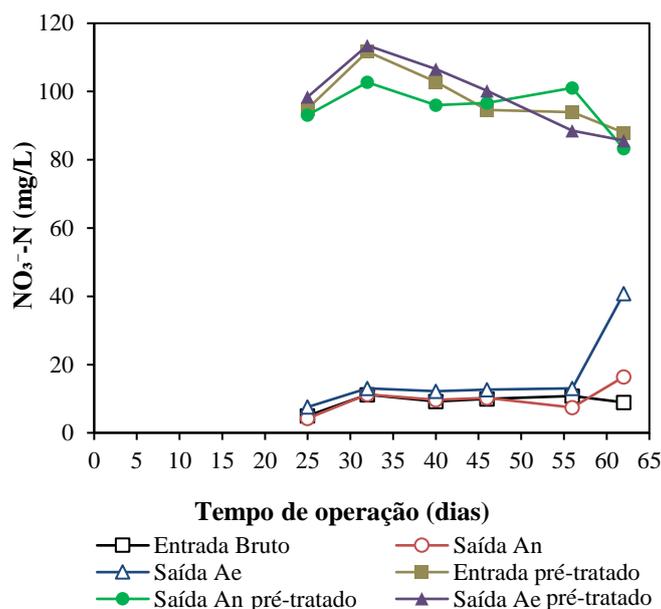


Figura 45- Concentração de nitrato no lixiviado bruto e pré-tratado por EC/EO na entrada do sistema, saída do filtro anaeróbico (An) e saída do MBBR (Ae).

#### 5.4.5 pH

Na Figura 46, são apresentados os valores de pH na entrada do sistema e saídas dos reatores alimentados com lixiviado bruto e pré-tratado eletroquimicamente. No tratamento anaeróbico, o pH é um parâmetro chave, devendo permanecer na região alcalina para favorecer a metanogênese (AHMAD, ABDULLAH, *et al.*, 2021). Essas condições são naturalmente encontradas em lixiviados de aterro sanitário maduros. Durante a operação do sistema, o valor do pH aumentou na saída do filtro anaeróbico. AHMAD, ABDULLAH, *et al.* (2021), utilizando um reator anaeróbico com defletor para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário, atribuíram a elevação do pH no tratamento anaeróbico ao consumo de ácidos graxos voláteis. Na saída do MBBR, tanto do lixiviado bruto quanto pré-tratado, foi observado um aumento do pH possivelmente devido ao arraste de CO<sub>2</sub> frente ao elevado TRH sob aeração constante. Além disso, a ausência de nitrificação reduziu a possibilidade de diminuição do pH pelo consumo da alcalinidade requerida para esse processo.

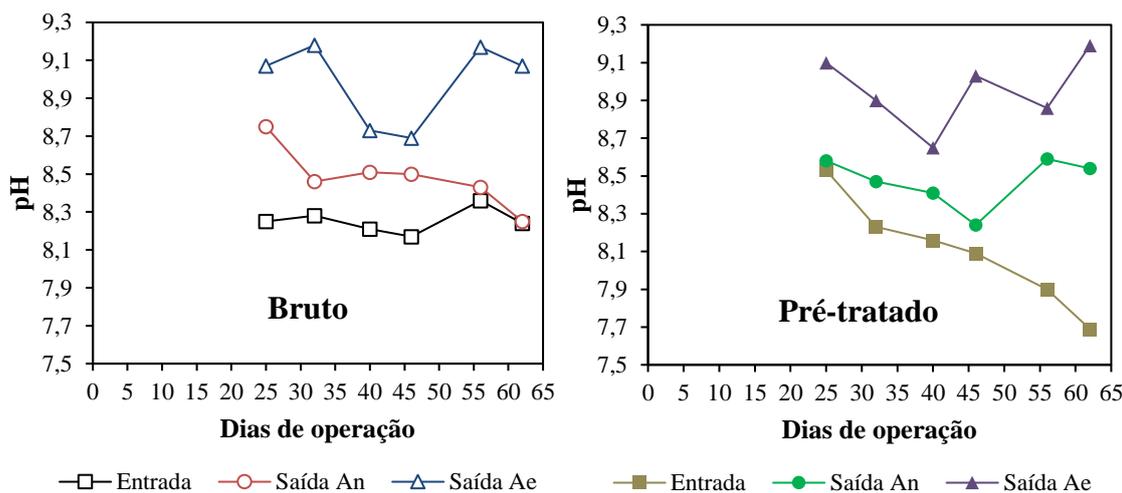


Figura 46- pH do lixiviado bruto (A) e pré-tratado por EC/EO (B) na entrada do sistema, saída do filtro anaeróbio (An) e saída do MBBR (Ae).

### 5.5 Quinta etapa: Tratamento de lixiviado de aterro sanitário em MBBR em dois estágios seguido de EC/EO

Após avaliar o processo eletroquímico seguido do processo biológico na etapa anterior, nesta etapa foi investigado o tratamento de lixiviado bruto em sistema MBBR em dois estágios, sendo o efluente desse processo direcionado posteriormente ao tratamento eletroquímico.

#### 5.5.1 Sólidos

Na Figura 47 são apresentadas as concentrações de sólidos totais (ST), sólidos voláteis totais (SV), sólidos suspensos totais (SS) e sólidos suspensos voláteis (SSV). As concentrações médias de ST no lixiviado bruto foram 10966 mg/L ( $\pm 2045$ ). Ao longo do período de operação, observou-se um aumento na concentração de ST na saída de cada reator, para uma média de 13673 mg/L ( $\pm 2062$ ) na saída do R1 e 15822 mg/L ( $\pm 3118$ ) na saída do R2. Dos quais, 2346 mg/L no lixiviado bruto, 4197 mg/L na saída no R1 e 4245 mg/L na saída do R2 eram SV. O aumento das concentrações de ST e SV, nas saídas dos reatores ocorreu devido ao desprendimento do biofilme e liberação de material celular dos microrganismos autotróficos.

As médias das concentrações de SS ao longo da operação do sistema foram de 345 mg/L no lixiviado bruto, 214 mg/L na saída do R1 e 197 mg/L na saída na saída do R2. Já as média das concentrações de SSV foram 287 mg/L, 105 mg/L e 106 mg/L no lixiviado bruto e saídas do R1 e do R2, respectivamente. Enquanto as concentrações de

ST e SV aumentaram nas saídas dos MBBRs, quando comparadas a no lixiviado bruto, as de SS e SSV diminuía, indicando que os sólidos suspensos presentes no lixiviado eram parcialmente hidrolisados a sólidos dissolvidos (SD), aumentando o teor de SD nos reatores.

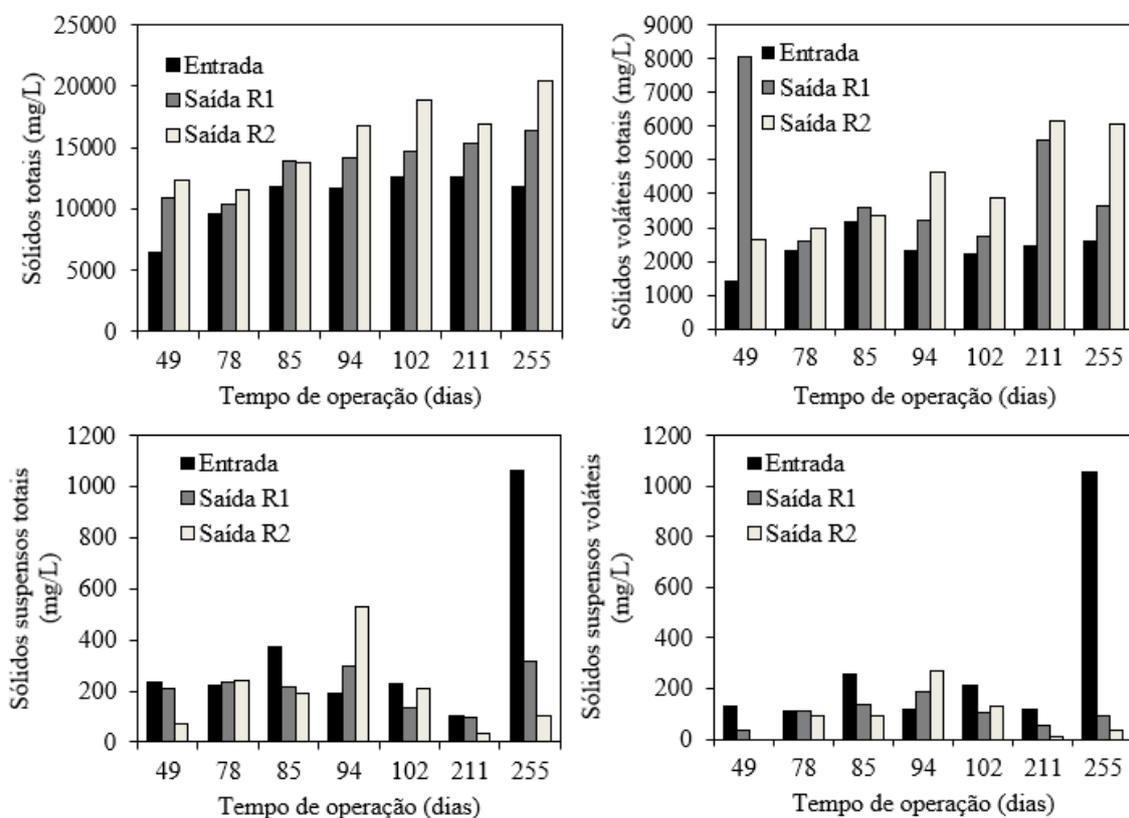


Figura 47- Concentração de sólidos totais, sólidos voláteis totais, sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis no lixiviado bruto e nas saídas dos MBBRs R1 e R2.

### 5.5.2 Demanda Química de Oxigênio

Os valores de DQO do lixiviado bruto variaram de 2097 – 3067 mg/L com uma média de 2726 mg/L. Como pode ser observado na Figura 48, ocorreu um aumento na DQO após o tratamento biológico. O fato da DQO não ser removida já era previsto pelos resultados do teste de biodegradabilidade. Entretanto, foi observado um aumento no teor de matéria orgânica. Esse aumento pode ser explicado pela liberação de EPS pelo biofilme nitrificante frente aos metais pesados e compostos tóxicos presentes no lixiviado. O valor médio da DQO na saída do R1 foi  $3383,3 \pm 358,2$  mg/L e do R2  $3521,8 \pm 548,0$  mg/L, superior ao permitido pela legislação estadual do Rio de Janeiro, a Diretriz DZ-205.R-6 (INEA, 2007), que estabelece o valor máximo de DQO para o lançamento de

lixiviado de aterro sanitário em corpos hídricos em 200 mg/L. Uma vez que a biodegradabilidade do lixiviado é baixa, a matéria orgânica não foi removida pelo processo biológico, sendo necessário uma etapa de tratamento posterior.

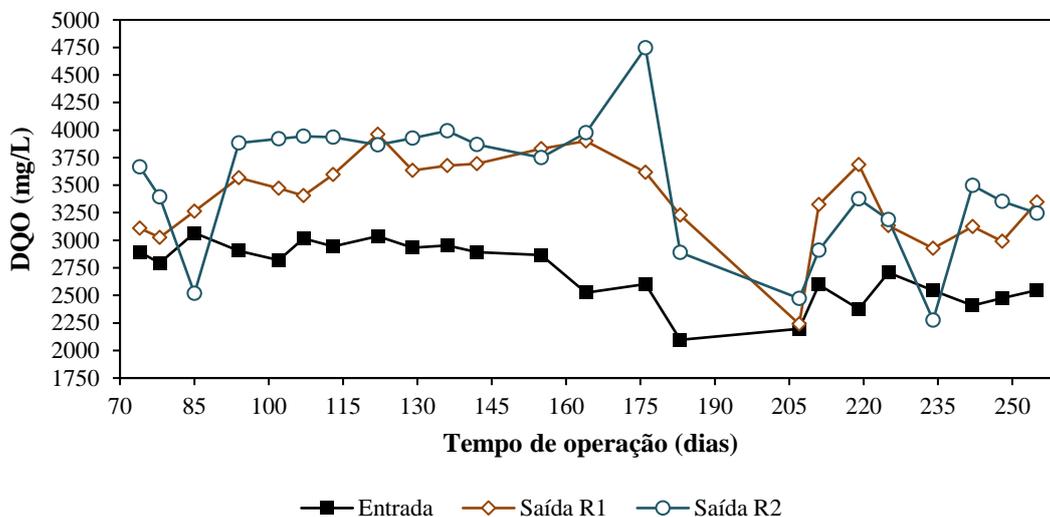


Figura 48- Demanda química de oxigênio na entrada e saídas dos MBBRs R1 e R2 alimentados por lixiviado bruto.

### 5.5.3 Nitrogênio amoniacal

Na Figura 49, são apresentadas as concentrações de  $N-NH_4^+$  na entrada e saída do R1 e R2 e a eficiência global de remoção de  $N-NH_4^+$  do sistema biológico. A concentração média de  $N-NH_4^+$  na entrada do sistema foi de  $853,7 \pm 140,6$  mg/L, com valores variando de 622,5 a 1158,8 mg/L. Nos primeiros 59 dias de operação, devido ao biofilme ainda não estar completamente desenvolvido nos suportes e a microbiota não estar adaptada ao efluente, a eficiência de remoção de  $N-NH_4^+$  foi baixa, em média  $51 \pm 4\%$ . A partir desse período, a alcalinidade do meio foi corrigida para manter uma relação alcalinidade/ $N-NH_4^+$  de 7,14, requerida para nitrificação completa. Com esse ajuste, foi possível observar um aumento na eficiência de remoção de  $N-NH_4^+$ , com valor médio de  $87 \pm 8\%$  (mínimo de 72% e máximo de 97%) entre os dias 64 e 255. Nesse período, as concentrações de  $N-NH_4^+$  no efluente tratado (saída do R2) variaram de 26,5 a 267,8 mg/L. Esses valores são ainda maiores que o padrão de lançamento no âmbito nacional, de 20 mg/L (CONAMA 430, 2011), e no estado do Rio de Janeiro, de 5mg/L (INEA NT-202.R-10, 1986). Assim, ainda é necessário um tratamento posterior para polimento final do lixiviado visando a remoção do nitrogênio amoniacal.

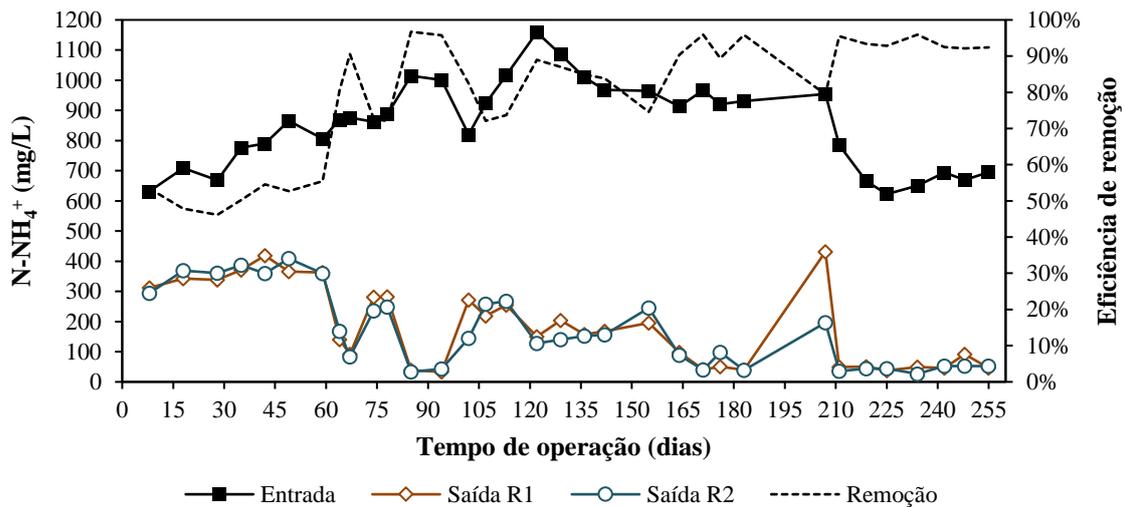


Figura 49- Concentração de nitrogênio amoniacal na entrada do sistema e nas saídas dos MBBRs R1 e R2 e eficiência global de remoção de nitrogênio amoniacal.

### 5.5.4 Nitrato

As concentrações médias de  $\text{NO}_3^-$  na entrada do sistema e nas saídas do R1 e R2 são mostradas na Figura 50. Após a suplementação de alcalinidade (do dia 64 em diante), de um modo geral, a concentração de nitrato, gerado biologicamente a partir da nitrificação do  $\text{N-NH}_4^+$ , foi aumentando ao longo do tempo. Até o dia 64, a concentração média de  $\text{NO}_3^-$  na saída do R1 era de  $104,1 \pm 43,3$  mg/L e do R2  $129,4 \pm 84,1$  mg/L. Após a adição de  $\text{NaHCO}_3$ , a concentração média de  $\text{NO}_3^-$  aumentou para  $284,1 \pm 141,3$  na saída do R1 e  $498,6 \pm 284,4$  na saída do R2.

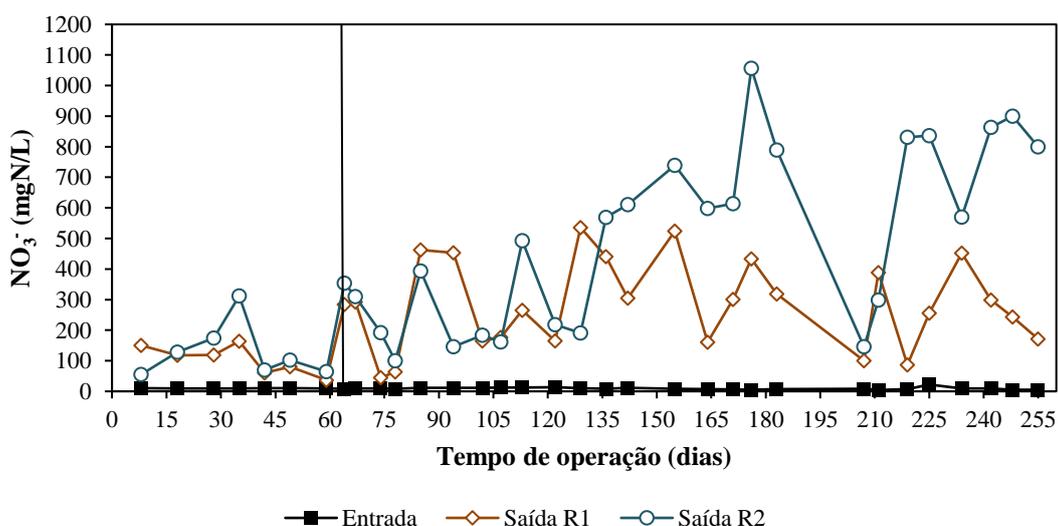


Figura 50- Concentração de nitrato na entrada do sistema (lixiviado bruto) e na saída dos MBBRs R1 e R2.

### 5.5.5 Nitrito

Na Figura 51 são apresentadas as concentrações de  $\text{NO}_2^-$  na entrada e saída do R1 e R2. Para uma melhor visualização das baixas concentrações de  $\text{NO}_2^-$ , foi adicionado um recorte com as concentrações entre 0 e 0,8 mg/L. Com exceção do período entre os dias 225 e 242, a concentração média de  $\text{NO}_2^-$  foi  $0,15 \pm 0,03$  mg/L na entrada. Já na saída do R2, a concentração média foi de  $1,6 \pm 4,9$  mg/L. As concentrações de  $\text{NO}_2^-$  geradas foram baixas comparadas ao  $\text{N-NH}_4^+$  removido, indicando que a maior fração do  $\text{N-NH}_4^+$  foi totalmente nitrificada a nitrato. Os elevados valores de desvio padrão são devido a falhas no fornecimento de ar comprimido, fazendo com que o reator tenha ficado sem aeração por algum período, não fornecendo a concentração de oxigênio necessária que permitisse a nitrificação completa.

No dia 225 ocorreu uma reversão do fluxo de lixiviado no sentido da bomba de alimentação fazendo com que o efluente no recipiente de armazenamento do lixiviado bruto fosse contaminado com os sólidos suspensos do R1. Devido a isso, entre os dias 225 e 242, os valores da concentração de  $\text{NO}_2^-$  na entrada foram atípicos (89,9, 30,5 e 34 mg/L nos dias 225, 234 e 242). O aumento do nitrito está associado ao fato de que, em condições de baixa disponibilidade de oxigênio, os microrganismos do R1 que contaminaram o recipiente de armazenamento realizaram a nitrificação parcial da amônia (nitritação).

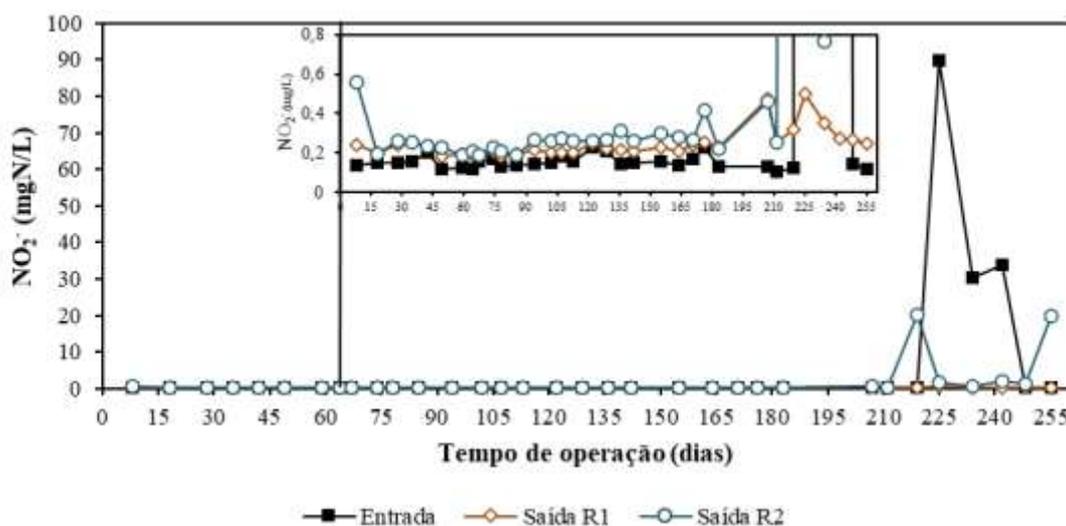


Figura 51- Concentração de nitrito na entrada do sistema (lixiviado bruto) e na saída dos MBBRs R1 e R2.

### 5.5.6 pH

A Figura 52 mostra os valores de pH na entrada do sistema e nas saídas do R1 e R2. O valor do pH do efluente tratado decaiu devido ao consumo da alcalinidade na nitrificação. A partir do dia 74, para manter a mesma alcalinidade durante a operação do sistema (7140 mgCaCO<sub>3</sub>/L), a quantidade de bicarbonato de sódio adicionada variava de acordo com a alcalinidade do lixiviado bruto. Ao longo do tempo, a concentração de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> na entrada foi diminuindo devido à variação da composição do lixiviado e possível volatilização de amônia livre (NH<sub>3</sub>) durante o armazenamento do lixiviado. Dessa forma, a alcalinidade não foi consumida totalmente. Além disso, devido ao elevado TRH (41,66 h) de cada reator submetido à aeração constante, o CO<sub>2</sub> pode ter sido arrastado, contribuindo para a elevação do valor de pH na saída do R1 e R2 a partir dia 171.

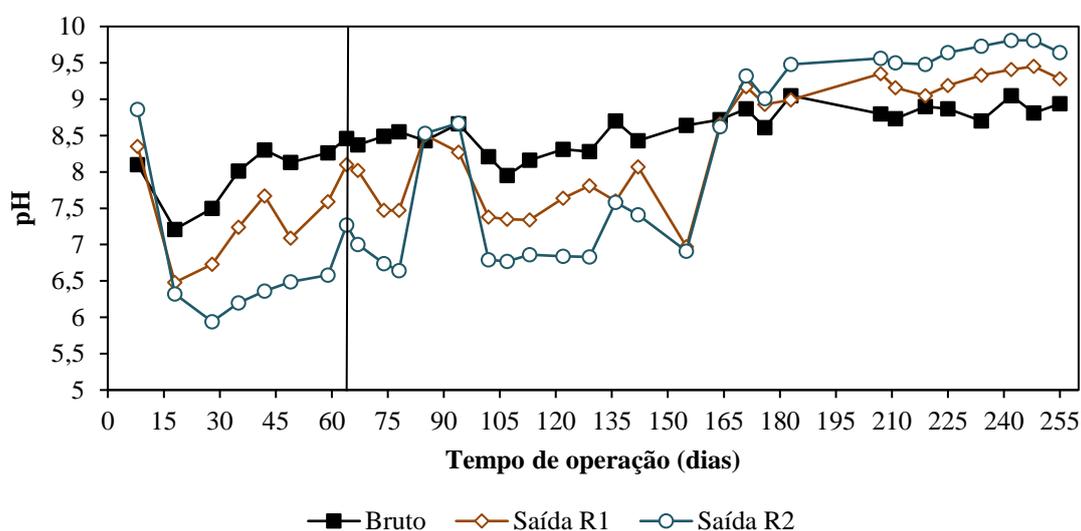


Figura 52- pH do lixiviado na entrada do sistema e nas saídas dos MBBRs R1 e do R2.

### 5.6 Pós-tratamento por EC/EO do lixiviado pré-tratado por MBBR em dois estágios

Após a estabilização do processo biológico, o efluente do processo foi armazenado sob refrigeração até que se atingisse o volume suficiente submeter ao tratamento eletrolítico em batelada. Para fins de comparação foi realizado o ensaio no lixiviado bruto e no lixiviado que foi tratado por MBBR em dois estágios. O tratamento eletroquímico do lixiviado bruto ocorreu por 8 horas (2 horas de EC + EO simultaneamente seguido de mais 6 horas de apenas EO). Devido à parte dos poluentes serem removidos no processo biológico, o tratamento do efluente do sistema MBBR foi realizado por 4 horas (2 horas de EC+EO seguido de 2 horas só de EO).

### 5.6.1 Cor

O valor da cor do lixiviado tratado por MBBR foi 6967 uC, enquanto que no lixiviado bruto foi 4755 uC (Figura 53). O aumento da cor do efluente tratado pelo processo biológico pode ser explicado pela hidrólise de sólidos suspensos a sólidos dissolvidos e pela liberação de produtos microbianos solúveis pelos microrganismos. Entretanto, já em 2 horas de tratamento eletroquímico, os valores de cor do lixiviado pré-tratado biologicamente foram inferiores aos do bruto até o final do ensaio. Esses resultados indicam que os sólidos dissolvidos gerados na etapa biológica são facilmente oxidados por EO ou adsorvidos nos flocos por EC. Tanto no tratamento do lixiviado bruto quanto no pré-tratado, foi observado um decaimento acentuado do valor da cor logo no início do tratamento. Após 3 horas de EC/EO, a cor residual no lixiviado bruto era 228 uC e 161 uC no pré-tratado biologicamente. Ao final de 4 horas de tratamento, o valor da cor residual do lixiviado pré-tratado biologicamente foi de 71 uC e ao final de 8 horas, no lixiviado bruto, 54 uC.

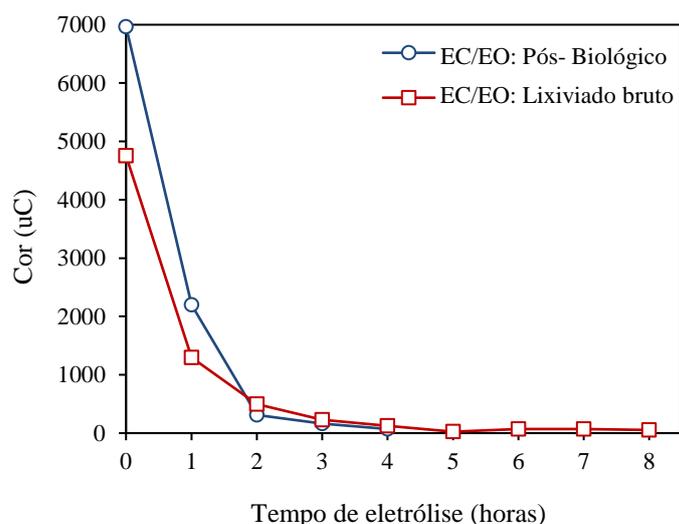


Figura 53- Variação da cor do lixiviado bruto e previamente tratado por MBBR ao longo do tempo de eletrólise  $J_{EC}$ : 20 A/m<sup>2</sup>;  $J_{EO}$ :500 A/m<sup>2</sup>.

### 5.6.2 Nitrogênio amoniacal

A Figura 54 mostra o decaimento da concentração de  $N-NH_4^+$  ao longo do tempo durante o tratamento eletroquímico por EC/EO do lixiviado bruto e pré-tratado por MBBR em dois estágios. Uma vez que a maior parte do  $N-NH_4^+$  foi removido na etapa

biológica, a concentração média foi bem inferior no efluente do MBBR. A concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  no lixiviado pré-tratado biologicamente era 171,8 mg/L, enquanto que no lixiviado bruto 988 mg/L. De acordo com a legislação nacional (CONAMA 430), a concentração máxima de  $\text{N-NH}_4^+$  para lançamento em corpos hídricos é 20 mg/L. Entretanto no estado do Rio de Janeiro, a nota técnica NT-202.R-10, do INEA (Instituto Estadual do Ambiente), estabelece que efluentes líquidos poderão ser lançados com concentração máxima de amônia de 5 mgN/L. Após 4 horas de eletrólise, a concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  no lixiviado pré-tratado por MBBR já era 1,39 mg/L, atendendo a legislação, enquanto que concentrações próximas (1,70 mg/L) só foram observadas após 6h de tratamento eletroquímico para o lixiviado bruto.

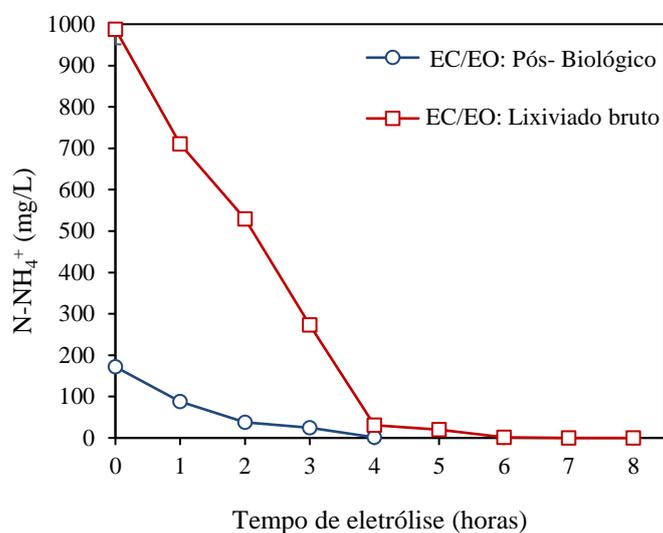


Figura 54- Concentração de nitrogênio amoniacal no lixiviado bruto e previamente tratado por MBBR ao longo do tempo de eletrólise,  $J_{EC}$ : 20 A/m<sup>2</sup>;  $J_{EO}$ :500 A/m<sup>2</sup>.

### 5.6.3 Nitrato

A Figura 55 mostra o aumento na concentração de  $\text{NO}_3^-$  durante o tratamento por EC/EO do lixiviado bruto e biologicamente tratado. Pode-se observar que a concentração de  $\text{NO}_3^-$  no efluente do MBBR é superior à do lixiviado bruto, sendo 556,2 e 9 mg/L no pré-tratado biologicamente e bruto, respectivamente. Isso ocorreu devido à nitrificação do  $\text{N-NH}_4^+$  nos reatores biológicos.

Observa-se que ocorreu aumento na concentração de  $\text{NO}_3^-$  ao longo do tratamento eletroquímico devido à oxidação de  $\text{N-NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$ . Após 4 horas, a concentração de

nitrito no lixiviado bruto era 328,3 mg/L e no pré-tratado 787,7 mg/L. Fazendo o balanço do nitrito gerado, nota-se que no efluente do processo biológico, a concentração de  $\text{N-NH}_4^+$  residual era bem inferior ao lixiviado bruto e que, no tratamento eletroquímico, quase toda a fração de  $\text{N-NH}_4^+$  foi oxidada a  $\text{NO}_3^-$ . Já para o lixiviado bruto, de 988 mg/L de  $\text{N-NH}_4^+$  foi gerado apenas 319,3 mg/L de  $\text{NO}_3^-$  após 8 horas de tratamento.

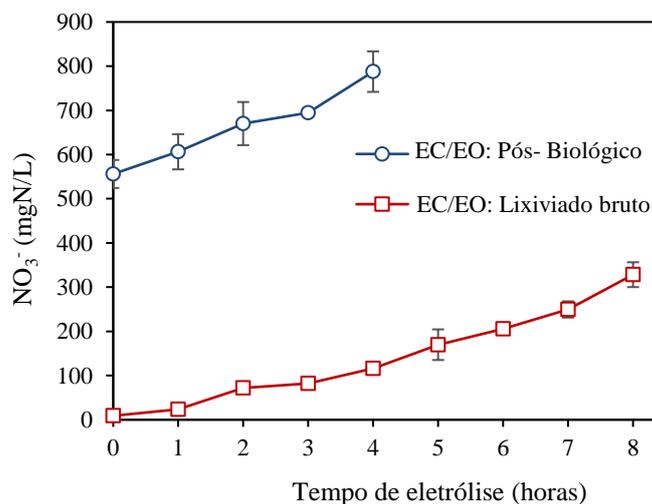


Figura 55- Geração eletroquímica de nitrato no lixiviado bruto e previamente tratado por MBBR ao longo do tempo de eletrólise,  $J_{EC}$ : 20 A/m<sup>2</sup>;  $J_{EO}$ :500 A/m<sup>2</sup>.

#### 5.6.4 Nitrito

Na Figura 56 são apresentadas as concentrações de nitrito do lixiviado bruto e do pré-tratado pelo sistema de MBBR em dois estágios. Os dados são apresentados em 2 escalas diferentes no eixo y para uma melhor visualização do decaimento inicial e da concentração ao final do processo.

Devido à nitrificação parcial (nitritação) na etapa biológica, observa-se que a concentração de  $\text{NO}_2^-$  no efluente do MBBR era 164 mg/L, e logo na primeira hora de eletrólise, a concentração diminuiu para 12,1 mg/L e manteve-se em valores menores que 0,4 mg/L até o final do tratamento. No lixiviado bruto, a concentração de  $\text{NO}_2^-$  era de 0,15 mg/L. Durante as 5 primeiras horas, a concentração foi diminuindo, entretanto, após 6 horas iniciou-se um leve aumento na concentração de  $\text{NO}_3^-$ , chegando a 0,44 mg/L após 8 horas.

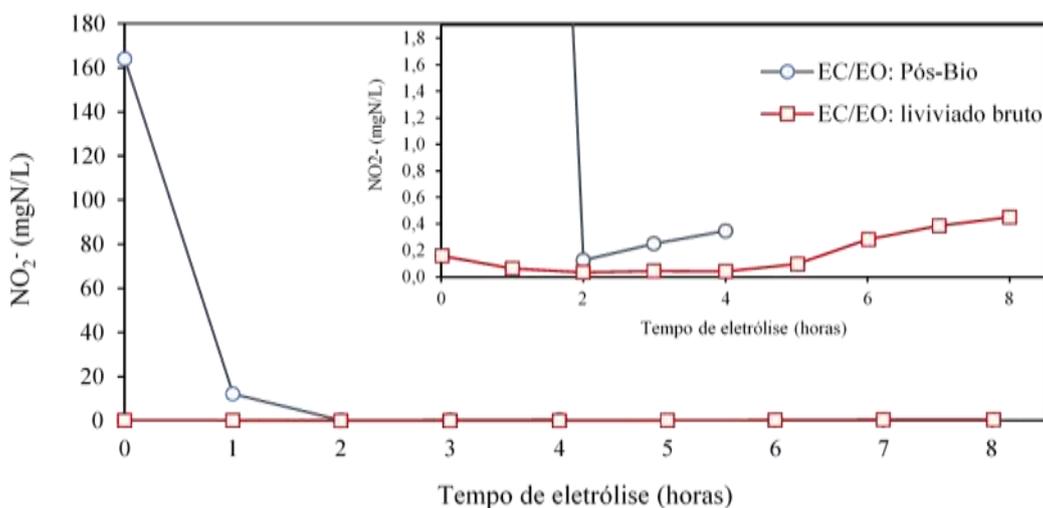


Figura 56- Variação da concentração de nitrito no lixiviado bruto e previamente tratado por MBBR ao longo do tempo de eletrólise  $J_{EC}$ : 20 A/m<sup>2</sup>;  $J_{EO}$ :500 A/m<sup>2</sup>

### 5.6.5 Remoção de DQO

Na Figura 57 são apresentados os valores da DQO do lixiviado bruto e pré-tratado biologicamente, bem como as respectivas eficiências de remoção ao longo do tempo. Como pode ser observado, apesar do valor de DQO no lixiviado pré-tratado por MBBR (3357 mg/L) ser maior que no lixiviado bruto (2733 mg/L), a eficiência de remoção desse parâmetro no lixiviado biologicamente tratado foi superior à do bruto em todos os tempos de eletrólise. Pois a matéria orgânica liberada na etapa biológica foi removida pelo processo de EC/EO mais rápido que a do lixiviado bruto, isso pode ser explicado por uma possível hidrólise parcial dos compostos orgânicos nos reatores biológicos.

A diretriz estadual DZ-205.R-6 estabelece que lixiviados de aterro sanitário com vazão acima de 3,5 m<sup>3</sup>/dia somente poderão ser lançados em corpos d'água se a DQO for menor que 200 mg/L. Já para vazões menores que 3,5 m<sup>3</sup>/dia, o lançamento é em relação à carga de DQO (concentração X vazão), devendo ser inferior a 3,5 kg/dia. Assim, para o lançamento de um efluente com vazão de até 3,5 m<sup>3</sup>/dia, a máxima DQO seria de 1000 mg/L. Ao final das 4 horas, a DQO do lixiviado pré-tratado foi 973 mg/L, o que corresponde a 71,2% de eficiência de remoção, e do bruto 874 mg/L (68% de remoção), já atendendo à legislação estadual para lançamento com vazão de até 3,5 m<sup>3</sup>/dia. Entretanto, para vazões maiores que 3,5 m<sup>3</sup>/dia, ainda é necessário um maior tempo de eletrólise. Após 7 horas de tratamento, a DQO do lixiviado bruto foi 170 mg/L (93,8 %),

atendendo a legislação para qualquer vazão. Ao final das 8 horas o valor da DQO foi 158,6 mg/L (94,2 %).

### 5.6.6 Consumo energético

O consumo energético depende da corrente aplicada, da tensão e do tempo de eletrólise. A corrente elétrica aplicada aos eletrodos é constante para se manter a mesma densidade de corrente. Com a remoção dos poluentes, a resistência do efluente tende a

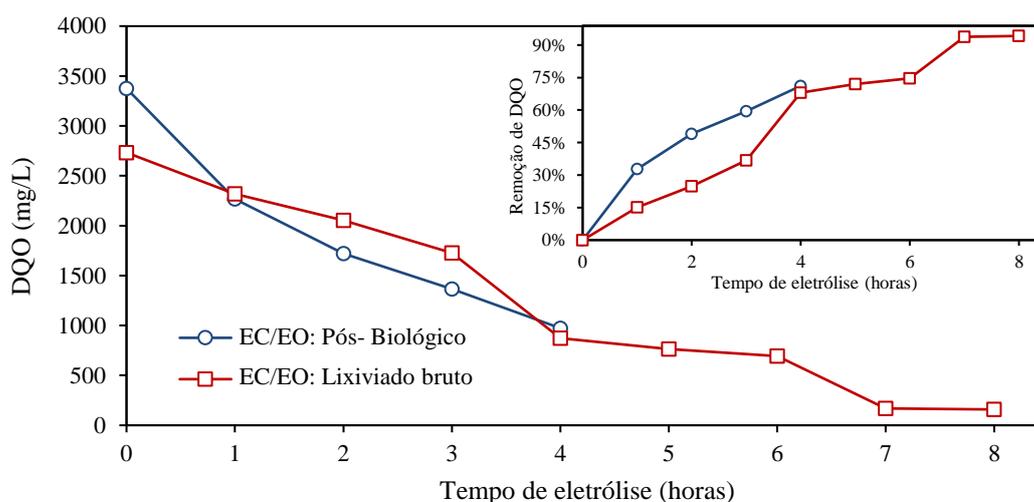


Figura 57- DQO e eficiência de remoção do lixiviado bruto e previamente tratado por MBBR ao longo do tempo de eletrólise,  $J_{EC}$ : 20 A/m<sup>2</sup>;  $J_{EO}$ :500 A/m<sup>2</sup>.

diminuir, assim a tensão elétrica para a manutenção da mesma corrente também diminui. Entretanto, como pode ser observado na Figura 58, o consumo energético aumenta ao longo do tempo, pois o tempo é uma variável do cálculo do consumo de energia.

Em todos os tempos de eletrólise avaliados, o consumo energético tratando lixiviado bruto foi superior ao lixiviado tratado biologicamente. Isso se dá devido à condutividade elétrica no lixiviado pré-tratado (18,6 mS/cm) ser maior que no bruto (15,5 mS/cm) devido à adição do bicarbonato de sódio para controle da alcalinidade, geração de nitrato e outros íons. Após 4 horas de eletrólise, o consumo energético tratando o lixiviado bruto foi de 168,9 kWh/m<sup>3</sup> e o pré-tratado biologicamente 132 kWh/m<sup>3</sup>. Ao final de 8 horas, o consumo energético tratando o lixiviado bruto foi 246 kWh/m<sup>3</sup>, entretanto, em 7 horas de eletrólise, tempo de tratamento em que a DQO já era menor que 200 mg/L, o consumo foi 226 kWh/m<sup>3</sup>.

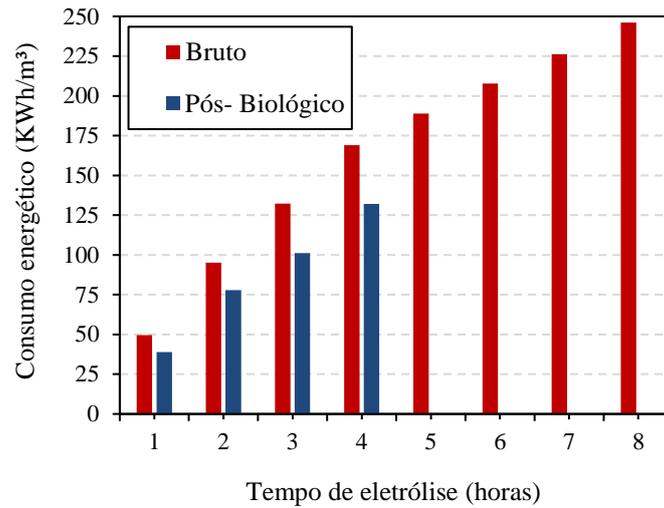


Figura 58- Consumo energético por volume de efluente tratado por EC/EO tratando lixiviado bruto e previamente tratado por MBBR.

## 6. CONCLUSÕES

Nessa pesquisa, avaliou-se a combinação dos processos eletroquímicos EC e EO integrados em um único reator no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, como etapa de polimento de processo biológico (BRM), como pré-tratamento de biofiltro anaeróbio

seguido de MBBR e como pós-tratamento de MBBR em dois estágios, e depreendem-se as seguintes conclusões:

De um modo geral, na etapa em que foi empregada a EC e EO em um único reator para tratar lixiviado de aterro sanitário previamente tratado biologicamente em um BRM, as maiores eficiências de remoção de cor e DQO foram obtidas com a aplicação das maiores densidades de corrente. Entretanto, devido ao elevado aumento da temperatura associado ao efeito Joule, recomenda-se o emprego de maiores tempos de eletrólise e densidades de corrente intermediárias. Com o maior tempo de eletrólise, foram obtidas elevadas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal, entretanto, parte desse composto foi convertido à nitrato.

Aplicando a EO em uma solução de nitrogênio amoniacal, com concentrações próximas às encontradas no lixiviado, buscou-se investigar a conversão dos compostos nitrogenados durante o processo. Quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior foi a taxa de oxidação de nitrogênio amoniacal e, conseqüentemente, a eficiência de remoção desse composto. Entretanto, para uma mesma carga elétrica aplicada, a eficiência de remoção é a mesma, independente da corrente ou do tempo aplicado. Assim, uma corrente mais baixa pode ser compensada por um tempo maior de eletrólise, ou correntes maiores requerem menores tempos de eletrólise. Entretanto, deve-se considerar que, trabalhar com correntes elevadas acarreta em maior aumento de temperatura e longos tempos de eletrólise requerem maiores volumes de reator. Em relação à formação de nitrato, a densidade de corrente não teve um efeito direto na geração desse composto nitrogenado oxidado, entretanto, esse parâmetro influenciou a oxidação de nitrogênio amoniacal. Quanto menor a concentração de nitrogênio amoniacal na solução, maior a fração de nitrato gerada. Já o nitrito apareceu como um intermediário e foi rapidamente oxidado, sendo maior parte do nitrogênio amoniacal oxidado a nitrogênio gasoso. A geração de nitrato foi baixa, e no máximo 17% do nitrogênio amoniacal removido foi convertido a nitrato.

Avaliando o tratamento eletrolítico de lixiviado bruto por EC/EO, variando a densidade de corrente aplicada na EC e na EO, foi observado que a aplicação de maiores densidades de corrente na EC não acarretou no aumento da remoção de cor uma vez que na menor densidade de corrente aplicada ( $J_{EC}: 20 \text{ A/m}^2$ ), já foi possível a formação de uma quantidade suficiente de flocos. Em relação à variação da densidade de corrente aplicada

na EO, quanto maior a  $J_{EO}$ , maior a remoção de DQO. Entretanto, o emprego da  $J_{EO}$  de 650 A/m<sup>2</sup> não acarretou na melhoria do desempenho comparado à  $J_{EO}$  de 500 A/m<sup>2</sup>, porque essa última já garantiu a geração de oxidantes suficiente para a remoção da matéria orgânica passível de ser removida pelo processo nessas condições. Em relação ao efeito da concentração de cloreto no tratamento do lixiviado bruto por EC/EO, o aumento na concentração de eletrólitos ocasionou o aumento da condutividade e diminuição do consumo energético. Entretanto, o aumento no teor de cloretos de 3,5 gCl<sup>-</sup>/L para 6, 5 e 8 gCl<sup>-</sup>/L não levou a acréscimos expressivos na remoção de cor, DQO e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nem à minimização do aumento da temperatura pelo efeito Joule, uma vez que o lixiviado já continha condutividade suficiente para garantir o desempenho do processo integrado EC/EO nas condições avaliadas.

Depois de otimizadas as condições do processo eletroquímico, o lixiviado tratado eletroquimicamente e bruto foram submetidos ao teste de Zahn-Wellens para avaliar a biodegradabilidade, objetivando a incorporação de um processo biológico ao tratamento. Os resultados mostraram que a biodegradabilidade do lixiviado bruto era baixa (34%). Com o tratamento eletroquímico ( $J_{EC}$ : 20 A/m<sup>2</sup>  $J_{EO}$ : 500 A/m<sup>2</sup>, tempo de eletrólise de 180 min), não foi observado aumento na biodegradabilidade, uma vez que o processo não é seletivo, removendo tanto a fração recalcitrante como a biodegradável da matéria orgânica presente. Entretanto o teste não reproduz um tratamento biológico por um processo contínuo de biomassa aderida, em que a biomassa permanece aclimatada ao efluente por muito tempo, nem dá informações em relação à remoção de compostos nitrogenados. Dessa forma, foi empregado um filtro anaeróbio seguido de um MBBR para o tratamento de lixiviado bruto e, em paralelo, o lixiviado tratado eletroquimicamente foi submetido a um sistema biológico de mesma configuração. No entanto, devido à baixa biodegradabilidade, não ocorreu a remoção da DQO nem assimilação de nitrogênio no processo empregado.

Tendo em vista que não houve aumento da biodegradabilidade do lixiviado após o tratamento eletroquímico e levando em conta a ineficiência da etapa anaeróbia, foi empregado um sistema MBBR em dois estágios ao lixiviado bruto para aplicação do tratamento eletroquímico posterior. Apesar das condições adversas aos microrganismos proporcionadas pelo lixiviado, observou-se um aumento da eficiência de remoção de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> após a suplementação de alcalinidade. Após a estabilização do desempenho do

processo biológico, o efluente oriundo desse foi submetido ao processo combinado de EC/EO. Observou-se que o emprego do tratamento biológico previamente ao tratamento eletroquímico permitiu reduzir o tempo de eletrólise necessário quando comparado com o tratamento eletroquímico do lixiviado bruto, diminuindo o consumo energético, uma vez a maior parte do nitrogênio amoniacal foi removido biologicamente, restando apenas a matéria orgânica recalcitrante. Diante dos resultados obtidos, conclui-se que o tratamento biológico por MBBR integrado com a EC/EO parece ser promissor no tratamento de efluentes complexos mesmo contendo baixa concentração de matéria orgânica biodegradável, como o lixiviado de aterro sanitário investigado. De fato, o nitrogênio amoniacal pode ser removido no biofilme e o processo eletroquímico posterior atua como etapa de polimento do efluente para remoção da carga orgânica recalcitrante.

Em suma, observa-se o grande potencial da combinação do tratamento biológico com biofilme e os processos eletroquímicos por EC e EO. O reator MBBR proporciona um maior período de aclimação dos microrganismos às condições do lixiviado, tornando possível a remoção parcial de poluentes por rota biológica, e os processos eletroquímicos são capazes de remover os compostos recalcitrantes e polir o efluente para o atendimento à legislação.

### **Sugestão para trabalhos futuros**

Os resultados do presente trabalho mostram que a combinação de MBBR e EC/EO pode ser uma alternativa para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário e outros efluentes complexos. Entretanto ainda são necessários estudos de sobretensão e sobrepotencial para quantificação e entendimento de intermediários e espécies voláteis no processo e estudo de diferentes materiais de eletrodos na etapa eletroquímica, e a remoção de nitrato gerado nos processos biológicos e eletroquímicos.

## REFERÊNCIAS

AFSHARNIA, M., BIGLARI, H., RASOULI, S. S., *et al.* "Sono-electrocoagulation of fresh leachate from municipal solid waste; Simultaneous applying of iron and copper electrodes", **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 1, p. 472–484, 2018. DOI: 10.20964/2018.01.22. .

AHMAD, I., ABDULLAH, N., CHELLIAPAN, S., *et al.* "Effect of organic loading rate on the performance of modified anaerobic baffled reactor treating landfill leachate containing heavy metals", **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 1913–1921, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.02.027. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.027>.

AKYOL, A. "Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation", **Desalination**, v. 285, p. 91–99, 2012. DOI: 10.1016/j.desal.2011.09.039. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.039>.

AL-SHANNAG, M., BANI-MELHEM, K., AL-ANBER, Z., *et al.* "Enhancement of COD-Nutrients Removals and Filterability of Secondary Clarifier Municipal Wastewater Influent Using Electrocoagulation Technique", **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 48, n. 4, p. 673–680, 2013. DOI: 10.1080/01496395.2012.707729. .

AL AJI, B., YAVUZ, Y., KOPARAL, A. S. "Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes", **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 248–254, 2012. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.11.011. .

ANDRADE, A., REGINA, M., RJ, R. D. J., *et al.* "Artigo", v. 34, n. 1, p. 59–63, 2011. .

ARELLANO-GONZÁLEZ, M. Á., GONZÁLEZ, I., TEXIER, A. C. "Mineralization of 2-chlorophenol by sequential electrochemical reductive dechlorination and biological processes", **Journal of Hazardous Materials**, v. 314, p. 181–187, 2016. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.048. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.048>.

ATTOUR, A., TOUATI, M., TLILI, M., *et al.* "Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes", **Separation and Purification Technology**, v. 123, p. 124–129, 2014. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.12.030. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.12.030>.

AVSAR, Y., KURT, U., GONULLU, T. "Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater", **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1–2, p. 340–345, 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.048. .

AZARIAN, G., MIRI, M., NEMATOLLAHI, D. "Combined electrocoagulation/electrooxidation process for the COD removal and recovery of tannery industry wastewater", **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 37, n. 2, p. 637–644, 2018. DOI: 10.1002/ep.12711. .

BABU, B. R., PARANDE, A. K., KUMAR, S. A., *et al.* "Treatment of Dye Effluent by Electrochemical and Biological Processes", **Open Journal of Safety Science and Technology**, v. 01, n. 01, p. 12–18, 2011. DOI: 10.4236/ojsst.2011.11002. .

BARRERA-DI, C., LINARES-HERNA, I., ROA-MORALES, G., *et al.* "Removal of Biorefractory Compounds in Industrial Wastewater by Chemical and Electrochemical Pretreatments", p. 1253–1258, 2009. .

BASHA, C. A., CHITHRA, E., SRIPRIYALAKSHMI, N. K. "Electro-degradation and biological oxidation of non-biodegradable organic contaminants", v. 149, p. 25–34, 2009. DOI: 10.1016/j.cej.2008.09.037. .

BEN-ASHER, R., LAHAV, O. "Electrooxidation for simultaneous ammonia control and disinfection in seawater recirculating aquaculture systems", **Aquacultural Engineering**, v. 72–73, p. 77–87, 2016. DOI: 10.1016/j.aquaeng.2016.05.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquaeng.2016.05.002>.

BOLTON, J. R., BIRCHER, K. G., TUMAS, W., *et al.* "Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems", **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001. DOI: 10.1351/pac200173040627. .

CAÑIZARES, P., JIMÉNEZ, C., MARTÍNEZ, F., *et al.* "Study of the electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 19, p. 6189–6195, 2007. DOI: 10.1021/ie070059f. .

CARBONERAS, M. B., RODRIGO, M. A., CANIZARES, P., *et al.* "Chemosphere Removal of oxy fl uorfen from polluted ef fl uents by combined bio- electro processes", v. 240, 2020. .

- CHEN, G. "Electrochemical technologies in wastewater treatment", **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, 2004. DOI: 10.1016/j.seppur.2003.10.006. .
- CHEN, S., SUN, D., CHUNG, J. S. "Simultaneous removal of COD and ammonium from landfill leachate using an anaerobic-aerobic moving-bed biofilm reactor system", **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 339–346, 2008. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.01.004. .
- CIFCIOGLU-GOZUACIK, B., ERGENEKON, S. M., OZBEY-UNAL, B., *et al.* "Efficient removal of ammoniacal nitrogen from textile printing wastewater by electro-oxidation considering the effects of NaCl and NaOCl addition", **Water Science and Technology**, v. 84, n. 3, p. 752–762, 2021. DOI: 10.2166/wst.2021.261. .
- CLEMATIS, D., PANIZZA, M. "Electrochemical oxidation of organic pollutants in low conductive solutions", **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 26, n. i, p. 100665, 2021. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.100665. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100665>.
- COMNINELLIS, C. "K Jüttner; U Galla; H Schmieder", **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, 1994. DOI: 10.1016/0013-4686(94)85175-1. .
- CONG, V. H., SAKAKIBARA, Y., KOMORI, M., *et al.* "Recent Developments in Electrochemical Technology for Water and Wastewater Treatments", **Journal of Water and Environment Technology**, v. 14, n. 2, p. 25–36, 2016. DOI: 10.2965/jwet.15-029. .
- COSTA, A. M., ALFAIA, R. G. de S. M., CAMPOS, J. C. "Landfill leachate treatment in Brazil – An overview", **Journal of Environmental Management**, v. 232, n. October 2018, p. 110–116, 2019. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.11.006. .
- COTILLAS, S., LLANOS, J., CAÑIZARES, P., *et al.* "Optimization of an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process with Al bipolar electrodes for urban wastewater reclamation", **Water Research**, v. 47, n. 5, p. 1741–1750, 2013. DOI: 10.1016/j.watres.2012.12.029. .
- DA COSTA, F. M., DAFLON, S. D. A., BILA, D. M., *et al.* "Evaluation of the biodegradability and toxicity of landfill leachates after pretreatment using advanced oxidative processes", **Waste Management**, v. 76, p. 606–613, 2018. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.02.030. .

DAN, N. H., LE LUU, T. "Continuous flow sequencing bed biofilm reactor bio-digested landfill leachate treatment using electrocoagulation-persulfate", **Journal of Environmental Management**, v. 297, n. July, p. 113409, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113409. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113409>.

DE PAULI, A. R., ESPINOZA-QUINONES, F. R., TRIGUEROS, D. E. G., *et al.* "Integrated two-phase purification procedure for abatement of pollutants from sanitary landfill leachates", **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. July 2017, p. 19–29, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2017.10.028. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.028>.

DEL MORO, G., PRIETO-RODRÍGUEZ, L., DE SANCTIS, M., *et al.* "Landfill leachate treatment: Comparison of standalone electrochemical degradation and combined with a novel biofilter", **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 87–98, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2015.11.069. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.069>.

DENG, Y., FENG, C., CHEN, N., *et al.* "Research on the treatment of biologically treated landfill leachate by joint electrochemical system", **Waste Management**, v. 82, p. 177–187, 2018. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.10.028. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.028>.

DENG, Y., ZHU, X., CHEN, N., *et al.* "Review on electrochemical system for landfill leachate treatment: Performance, mechanism, application, shortcoming, and improvement scheme", **Science of the Total Environment**, v. 745, p. 140768, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140768. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140768>.

DEZOTTI, M., LIPPEL, G., BASSIN, J. P. **Advanced Biological Processes for Wastewater Treatment**. [S.l: s.n.], 2018.

DIA, O., DROGUI, P., BUELNA, G., *et al.* "Hybrid process , electrocoagulation-biofiltration for landfill leachate treatment", **Waste Management**, v. 75, p. 391–399, 2018. DOI: 10.1016/j.wasman.2018.02.016. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.016>.

DING, J., ZHAO, Q., ZHANG, Y., *et al.* "The eAND process: Enabling simultaneous nitrogen-removal and disinfection for WWTP effluent", **Water Research**, v. 74, p. 122–131, 2015. DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.005. Disponible em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.005>.

EMAMJOMEH, M. M., SIVAKUMAR, M. "Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation / flotation processes", **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, p. 1663–1679, 2009. DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.12.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011>.

FEKI, F., ALOUI, F., FEKI, M., *et al.* "Chemosphere Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor", **Chemosphere**, v. 75, n. 2, p. 256–260, 2009. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.12.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.013>.

FERNANDES, A., SANTOS, D., PACHECO, M. J., *et al.* "Applied Catalysis B: Environmental Nitrogen and organic load removal from sanitary landfill leachates by anodic oxidation at Ti / Pt / PbO<sub>2</sub>, Ti / Pt / SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Si / BDD", v. 149, p. 288–294, 2014. .

FERNANDES, A., SANTOS, D., PACHECO, M. J., *et al.* "Science of the Total Environment Electrochemical oxidation of humic acid and sanitary landfill leachate: Influence of anode material, chloride concentration and current density", **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 282–291, 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.052. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.052>.

FONTMORIN, J. M., SIGUIÉ, J., FOURCADE, F., *et al.* "Combined electrochemical treatment/biological process for the removal of a commercial herbicide solution, U46D®", **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 704–711, 2014. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.06.024. .

FONTMORIN, Jean Marie, FOURCADE, F., GENESTE, F., *et al.* "Combined process for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid treatment-Coupling of an electrochemical system with a biological treatment", **Biochemical Engineering Journal**, v. 70, p. 17–22, 2013. DOI: 10.1016/j.bej.2012.09.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2012.09.015>.

GALVÃO, N., ALVES, I. R. F. S., BASSIN, J. P., "Municipal solid waste management in Brazil: overview and trade-offs between different treatment technologies". **Waste Management and Resource Recycling in the Developing World**, [S.l: s.n.], 2023. p. 755–772. DOI: 10.1016/B978-0-323-90463-6.00031-2.

- GANZENKO, O., HUGUENOT, D., VAN HULLEBUSCH, E. D., *et al.* "Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: A review of the combined approaches", **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8493–8524, 2014. DOI: 10.1007/s11356-014-2770-6. .
- GARCÍA-GARCÍA, A., MARTÍNEZ-MIRANDA, V., MARTÍNEZ-CIENFUEGOS, I. G., *et al.* "Industrial wastewater treatment by electrocoagulation – electrooxidation processes powered by solar cells", v. 149, p. 46–54, 2015. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.09.080. .
- GARCIA-SEGURA, S., KELLER, J., BRILLAS, E., *et al.* "Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment", **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 551–557, 2015. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.10.003. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.003>.
- GARCIA-SEGURA, S., MOSTAFA, E., BALTRUSCHAT, H. "Electrogeneration of inorganic chloramines on boron-doped diamond anodes during electrochemical oxidation of ammonium chloride, urea and synthetic urine matrix", **Water Research**, v. 160, p. 107–117, 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2019.05.046. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.046>.
- GARCIA-SEGURA, S., OCON, J. D., NAN, M. "Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review", v. 3, p. 48–67, 2017. .
- GARG, M. K., WADHWA, T. N., HUSSAIN, A., *et al.* "Startup of Moving Bed Biofilm Reactor for Leachate Treatment", **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**, v. 30, n. 5, p. 735–740, 2023. DOI: 10.56042/ijems.v30i5.6885. .
- GATSIOS, E., HAHLADAKIS, J. N., GIDARAKOS, E. "Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals", **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 117–127, 2015. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.02.018. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.018>.
- GHAHRCHI, M., REZAEE, A. "Electro-catalytic ozonation for improving the biodegradability of mature landfill leachate", **Journal of Environmental Management**, v. 254, n. October 2019, p. 109811, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109811. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109811>.

GOMES, L. P. **Resíduos sólidos: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras**. [S.l: s.n.], 2009.

GONG, C., ZHANG, Z., LI, H., *et al.* "Electrocoagulation pretreatment of wet-spun acrylic fibers manufacturing wastewater to improve its biodegradability", **Journal of Hazardous Materials**, v. 274, p. 465–472, 2014. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.033. .

GONZALES, L., TOREM, M. "O efeito de dois diferentes anodos metálicos na eletrocoagulação de efluentes oleosos sintéticos", **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 6, n. 2, p. 57–67, 2010. DOI: 10.4013/ete.2010.62.01. .

HAMID, M. A. A., AZIZ, H. A., YUSOFF, M. S., *et al.* "Optimization and analysis of zeolite augmented electrocoagulation process in the reduction of high-strength ammonia in saline landfill leachate", **Water (Switzerland)**, v. 12, n. 1, 2020. DOI: 10.3390/w12010247. .

HANAFI, F., BELAOUFI, A., MOUNTADAR, M., *et al.* "Augmentation of biodegradability of olive mill wastewater by electrochemical pre-treatment : Effect on phytotoxicity and operating cost", **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 94–99, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.087. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.087>.

HASSANI, G., ALINEJAD, A., SADAT, A., *et al.* "Optimization of landfill leachate treatment process by electrocoagulation, electroflotation and sedimentation sequential method", **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 8, p. 6705–6718, 2016. DOI: 10.20964/2016.08.10. .

HESPANHOL, I., MIERZWA, J. C. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. [S.l: s.n.], 2016. Disponível em: [http://repo.iain-tulungagung.ac.id/5510/5/BAB 2.pdf](http://repo.iain-tulungagung.ac.id/5510/5/BAB%202.pdf).

HOLT, P. K., BARTON, G. W., MITCHELL, C. A. "The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology", **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 355–367, 2005. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.10.023. .

HOLT, P. K., BARTON, G. W., WARK, M., *et al.* "A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 2–3, p. 233–248, 2002. DOI: 10.1016/S0927-7757(02)00285-6. .

- IBARRA-TAQUEZ, H. N., GILPAVAS, E., BLATCHLEY, E. R., *et al.* "Integrated electrocoagulation-electrooxidation process for the treatment of soluble coffee effluent: Optimization of COD degradation and operation time analysis", **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 530–538, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.05.095. .
- ILHAN, F., KURT, U., APAYDIN, O., *et al.* "Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes", **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 381–389, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.035. .
- ISIK, Z., ARIKAN, E. B., OZAY, Y., *et al.* "Electrocoagulation and electrooxidation pre-treatment effect on fungal treatment of pistachio processing wastewater", **Chemosphere**, v. 244, p. 125383, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125383. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125383>.
- KARICHAPPAN, T., VENKATACHALAM, S., JEGANATHAN, P. M. "Optimization of electrocoagulation process to treat grey wastewater in batch mode using response surface methodology", **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 1–8, 2014. DOI: 10.1186/2052-336X-12-29. .
- KARICHAPPAN, T., VENKATACHALAM, S., JEGANATHAN, P. M., *et al.* "Treatment of rice mill wastewater using continuous electrocoagulation technique: Optimization and modelling", **Journal of the Korean Chemical Society**, v. 57, n. 6, p. 761–768, 2013. DOI: 10.5012/jkcs.2013.57.6.761. .
- KE, X., XIAOBING, H., ZHAO, W., *et al.* "Advanced treatment of vitamin c wastewater by coupling electrochemical oxidation and an integrated bioreactor", **Journal of Environmental Engineering (United States)**, v. 139, n. 6, p. 873–880, 2013. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000675. .
- KHANDEGAR, V., SAROHA, A. K. "Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review", **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, 2013. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.06.043. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>.
- KOBYA, M., DEMIRBAS, E., GEBOLOGLU, U., *et al.* "Optimization of arsenic removal from drinking water by electrocoagulation batch process using response surface methodology", **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 34–36, p. 6676–6687, 2013. DOI: 10.1080/19443994.2013.769700. .

KOBYA, M., OZYONAR, F., DEMIRBAS, E., *et al.* "Arsenic removal from groundwater of Sivas-Şarkışla Plain, Turkey by electrocoagulation process: Comparing with iron plate and ball electrodes", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1096–1106, 2015. DOI: 10.1016/j.jece.2015.04.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.014>.

KOBYA, Mehmet, BAYRAMOGLU, M., EYVAZ, M. "Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections", **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1–2, p. 311–318, 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.036. .

KOBYA, Mehmet, CAN, O. T., BAYRAMOGLU, M. "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes", **Journal of Hazardous Materials**, v. 100, n. 1–3, p. 163–178, 2003. DOI: 10.1016/S0304-3894(03)00102-X. .

LIU, L., ZHAO, G., PANG, Y., *et al.* "Integrated Biological and Electrochemical Oxidation Treatment for High Toxicity Pesticide Pollutant", p. 5496–5503, 2010. DOI: 10.1021/ie100333v. .

LU, J., LI, Y., YIN, M., *et al.* "Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation : A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions", **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 267, p. 86–92, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.011>.

MANDAL, P., DUBEY, B. K., GUPTA, A. K. "Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope", **Waste Management**, v. 69, p. 250–273, 2017. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.08.034. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.034>.

MARIAM, T., NGHIEM, L. D. "Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes", **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 677–681, 2010. DOI: 10.1016/j.desal.2009.03.024. .

MARKOU, V., KONTOGIANNI, M. C., FRONTISTIS, Z., *et al.* "Electrochemical treatment of biologically pre-treated dairy wastewater using dimensionally stable anodes", **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 217–224, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.07.046. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.046>.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., RODRIGO, M. A., SIRÉS, I., *et al.* "A critical review on

latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 328, n. July 2022, 2023. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.122430. .

MOLLAH, M. Yousuf A., SCHENNACH, R., PARGA, J. R., *et al.* "Electrocoagulation (EC)- Science and applications", **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 29–41, 2001. DOI: 10.1016/S0304-3894(01)00176-5. .

MOLLAH, Mohammad Y.A., MORKOVSKY, P., GOMES, J. A. G., *et al.* "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation", **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 199–210, 2004. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.08.009. .

MORENO C, H. A., COCKE, D. L., GROMES, J. A., *et al.* "Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 4, p. 2275–2282, 2009. DOI: 10.1021/ie8013007. .

MÜLLER, G. T., GIACOBBO, A., DOS SANTOS CHIARAMONTE, E. A., *et al.* "The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process", **Waste Management**, v. 36, p. 177–183, 2015. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.10.024. .

NAJE, A. S., AJEEL, M. A., ALI, I. M., *et al.* "Raw landfill leachate treatment using an electrocoagulation process with a novel rotating electrode reactor", **Water Science and Technology**, v. 80, n. 3, p. 458–465, 2019. DOI: 10.2166/wst.2019.289. .

NAYIR, T. Y., KARA, S. "Container washing wastewater treatment by combined electrocoagulation–electrooxidation", **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 53, n. 10, p. 1592–1603, 2018. DOI: 10.1080/01496395.2017.1411365. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1411365>.

NGUYEN, D. D., NGO, H. H., GUO, W., *et al.* "Can electrocoagulation process be an appropriate technology for phosphorus removal from municipal wastewater?", **Science of the Total Environment**, v. 563–564, p. 549–556, 2016. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.045. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.045>.

ONN, S. W., BASHIR, M. J. K., SETHUPATHI, S., *et al.* "Colour and COD removal from mature landfill leachate using electro-persulphate oxidation process", **Materials**

**Today: Proceedings**, n. xxxx, p. 8–13, 2020. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.01.193.  
Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.193>.

OUMAR, D., PATRICK, D., GERARDO, B., *et al.* "Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate", **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 477–483, 2016. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.06.067. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.067>.

ÖZTÜRK, H., BARLŞÇL, S., TURKAY, O., *et al.* "Electrocatalytic Degradation of Phenol by the Electrooxidation-Electrocoagulation Hybrid Process: Kinetics and Identification of Degradation Intermediates", **Journal of Environmental Engineering (United States)**, v. 145, n. 5, p. 1–9, 2019. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001514. .

PANIZZA, 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, PbO<sub>2</sub> and boron-doped diamond anode", **Chemosphere**, v. 90, n. 4, p. 1455–1460, 2013. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.09.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.006>.

PATERMARAKIS, G., FOUNTOUKIDIS, E. "Disinfection of water by electrochemical treatment", **Water Research**, v. 24, n. 12, p. 1491–1496, 1990. DOI: 10.1016/0043-1354(90)90083-I. .

PAYANDEH, P. E., MEHRDADI, N., DADGAR, P. "Study of Biological Methods in Landfill Leachate Treatment", **Open Journal of Ecology**, v. 07, n. 09, p. 568–580, 2017. DOI: 10.4236/oje.2017.79038. .

PÉREZ, G., SAIZ, J., IBAÑEZ, R., *et al.* "Assessment of the formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates", **Water Research**, v. 46, n. 8, p. 2579–2590, 2012. DOI: 10.1016/j.watres.2012.02.015. .

PEŹIAK-KOWALSKA, D., SYGUDA, A., ŁAWNICZAK, Ł., *et al.* "Hybrid electrochemical and biological treatment of herbicidal ionic liquids comprising the MCPA anion", **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 181, n. May, p. 172–179, 2019. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.05.084. .

QUEIROZ, L. M., AMARAL, M. S., MORITA, D. M., *et al.* "Aplicação de processos

físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários", **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 4, p. 403–410, 2011. DOI: 10.1590/S1413-41522011000400012. .

RAJKUMAR, D., PALANIVELU, K. "Electrochemical treatment of industrial wastewater", **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1–3, p. 123–129, 2004. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.039. .

RATHNAYAKE, P., ARACHCHILAGE, W. "Mbbf for Treating Combined Dairy Wastewater and Landfill", n. August, 2021. .

RENOU, S., GIVAUDAN, J. G., POULAIN, S., *et al.* "Landfill leachate treatment: Review and opportunity", **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468–493, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.077. .

RICORDEL, 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**, v. 2, n. 3, p. 1551–1557, 2014. DOI: 10.1016/j.jece.2014.06.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.06.014>.

ROMANELLI, A., SOTO, D. X., MATIATOS, I., *et al.* "A biological and nitrate isotopic assessment framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems", **Science of the Total Environment**, v. 715, p. 136909, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136909. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136909>.

RUBÍ-JUÁREZ, H., BARRERA-DÍAZ, C., LINARES-HERNÁNDEZ, I., *et al.* "A combined electrocoagulation-electrooxidation process for carwash wastewater reclamation", **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 8, p. 6754–6767, 2015. .

SAHU, O., MAZUMDAR, B., CHAUDHARI, P. K. "Treatment of wastewater by electrocoagulation : a review", p. 2397–2413, 2014. DOI: 10.1007/s11356-013-2208-6. .

SALAH, B., DIA, O., DROGUI, P., *et al.* "Chemosphere Electrocoagulation of bio- filtered landfill leachate : Fractionation of organic matter and influence of anode materials", v. 168, p. 1136–1141, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.092. .

SALEM, Z., HAMOURI, K., DJEMAA, R., *et al.* "Evaluation of landfill leachate

pollution and treatment", **Desalination**, v. 220, n. 1–3, p. 108–114, 2008. DOI: 10.1016/j.desal.2007.01.026. .

SANTOS, I. D., SANTOS, K. B., OLIVEIRA, L. M. S. S., *et al.* "Influence of some parameters on the nitrate formation during ammonia electrooxidation from an effluent generated by fertilizers' storage and handling facilities", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103123, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103123. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103123>.

SÄRKKÄ, H., VEPSÄLÄINEN, M., SILLANPÄÄ, M. "Natural organic matter (NOM) removal by electrochemical methods - A review", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 755, p. 100–108, 2015. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.07.029. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.029>.

SAXENA, V., PADHI, S. K., JHUNJHUNWALA, U. "Treatment of domestic sewage and leachate using a moving bed hybrid bioreactor", **Environmental Technology and Innovation**, v. 24, p. 101998, 2021. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101998. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101998>.

SCHIOPU, A. M., GAVRILESCU, M. "Options for the Treatment and Management of Municipal Landfill Leachate: Common and Specific Issues", **Clean - Soil, Air, Water**, v. 38, n. 12, p. 1101–1110, 2010. DOI: 10.1002/clen.200900184. .

SENTHILKUMAR, S., BASHA, C. A., PERUMALSAMY, M., *et al.* "Electrochimica Acta Electrochemical oxidation and aerobic biodegradation with isolated bacterial strains for dye wastewater : Combined and integrated approach", **Electrochimica Acta**, v. 77, p. 171–178, 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.05.084. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.084>.

SHARMA, S., SIMSEK, H. "Treatment of canola-oil refinery effluent using electrochemical methods: A comparison between combined electrocoagulation + electrooxidation and electrochemical peroxidation methods.", **Chemosphere**, v. 221, p. 630–639, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.066. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.066>.

SOLOMAN, P. A., AHMED BASHA, C., VELAN, M., *et al.* "Augmentation of biodegradability of pulp and paper industry wastewater by electrochemical pre-treatment and optimization by RSM", **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 1, p. 109–117, 2009. DOI: 10.1016/j.seppur.2009.07.002. .

SONG, L. J., ZHU, N. W., YUAN, H. P., *et al.* "Enhancement of waste activated sludge aerobic digestion by electrochemical pre-treatment", **Water Research**, v. 44, n. 15, p. 4371–4378, 2010. DOI: 10.1016/j.watres.2010.05.052. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.052>.

SUN, D., HONG, X., WU, K., *et al.* "Simultaneous removal of ammonia and phosphate by electro-oxidation and electrocoagulation using RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub> / Ti and microscale zero-valent iron composite electrode", v. 169, 2020. .

SUSREE, M., ASAITHAMBI, P., SARAVANATHAMIZHAN, R., *et al.* "Studies on various mode of electrochemical reactor operation for the treatment of distillery effluent", **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 552–558, 2013. DOI: 10.1016/j.jece.2013.06.021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.021>.

SZPYRKOWICZ, L., KAUL, S. N., NETI, R. N., *et al.* "Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater", **Water Research**, v. 39, n. 8, p. 1601–1613, 2005. DOI: 10.1016/j.watres.2005.01.016. .

TATOULIS, T. I., ZAPANTIOTIS, S., FRONTISTIS, Z., *et al.* "A hybrid system comprising an aerobic biological process and electrochemical oxidation for the treatment of black table olive processing wastewaters", **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 109, p. 104–112, 2016. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.01.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.01.013>.

TORRES, R. A., SARRIA, V., TORRES, W., *et al.* "Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: Toward an electrochemical-biological coupling", **Water Research**, v. 37, n. 13, p. 3118–3124, 2003. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00179-9. .

TRAN, N., DROGUI, P., BLAIS, J. F., *et al.* "Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment", **Separation and Purification Technology**, v. 95, p. 16–25, 2012. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.04.014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.014>.

TSAI, M. H., CHEN, T. C., JUANG, Y., *et al.* "High catalytic performance of CuCo/nickel foam electrode for ammonia electrooxidation", **Electrochemistry Communications**, v. 121, p. 106875, 2020. DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106875.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106875>.

TURAN, N. B. "The application of hybrid electrocoagulation–electrooxidation system for the treatment of dairy wastewater using different electrode connections", **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 56, n. 10, p. 1–14, 2020. DOI: 10.1080/01496395.2020.1788596. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1788596>.

UKUNDIMANA, Z., OMWENE, P. I., GENGE, E., *et al.* "Electrochimica Acta Electrooxidation as post treatment of ultra filtration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: Effects of BDD, Pt and DSA anode types", v. 286, p. 252–263, 2018. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.08.019. .

VIK, E. A., CARLSON, D. A., EIKUM, A. S., *et al.* "Electrocoagulation of potable water", **Water Research**, v. 18, n. 11, p. 1355–1360, 1984. DOI: 10.1016/0043-1354(84)90003-4. .

VILHENA, A. **Lixo municipal - manual de gerenciamento integrado**. [S.l.: s.n.], 2019. Disponível em: [http://cempre.org.br/upload/Lixo\\_Municipal\\_2018.pdf](http://cempre.org.br/upload/Lixo_Municipal_2018.pdf).

XIAO, S., PENG, J., SONG, Y., *et al.* "Degradation of biologically treated landfill leachate by using electrochemical process combined with UV irradiation", **Separation and Purification Technology**, v. 117, p. 24–29, 2013. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.04.024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.024>.

XIONG, J., ZHENG, Z., YANG, X., *et al.* "Mature landfill leachate treatment by the MBBR inoculated with biocarriers from a municipal wastewater treatment plant", **Process Safety and Environmental Protection**, v. 119, p. 304–310, 2018. DOI: 10.1016/j.psep.2018.08.019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.08.019>.

YAO, J., ZHOU, M., WEN, D., *et al.* "Electrochemical conversion of ammonia to nitrogen in non-chlorinated aqueous solution by controlling pH value", **JEAC**, v. 776, p. 53–58, 2016. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.06.040. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.06.040>.

YAZDANBAKHS, A. R., KASHEFIASL, M., ZAREH, H., *et al.* "Thickening of biological sludge by electro-coagulation-flotation process", **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 5, p. 3746–3756, 2014. .

YETILMEZSOY, K., ILHAN, F., SAPCI-ZENGİN, Z., *et al.* "Decolorization and COD reduction of UASB pretreated poultry manure wastewater by electrocoagulation process: A post-treatment study", **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 1, p. 120–132, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.015. .

ZHANG, H., RAN, X., WU, X., *et al.* "Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology", **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1–3, p. 261–268, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.097. .

ZHU, X., NI, J., WEI, J., *et al.* "Destination of organic pollutants during electrochemical oxidation of biologically-pretreated dye wastewater using boron-doped diamond anode", v. 189, p. 127–133, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.008. .

ZUHAIRI, A., HELMI, A., MOHAMED, A., *et al.* "Treatment of Stabilized Sanitary Landfill Leachate Using Electrocoagulation Process Equipped with Fe , Al , and Zn Electrodes and Assisted by Cationic Polyacrylamide Coagulant Aid", **Arabian Journal for Science and Engineering**, 2022. DOI: 10.1007/s13369-022-07070-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07070-3>.

ZUO, S., ZHANG, Y., GUO, R., *et al.* "Efficient Removal of Ammonia Nitrogen by an Electrochemical Process for Spent Caustic Wastewater Treatment", **Catalysts**, v. 12, n. 11, p. 1357, 2022. DOI: 10.3390/catal12111357. .