

Maria Pilar Filipe Nobre Antunes

Estudo e desenvolvimento de uma unidade de eletro-oxidação para remoção de compostos recalcitrantes em efluentes industriais

Dissertação submetida à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

Setembro de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Maria Pilar Filipe Nobre Antunes

Estudo e desenvolvimento de uma unidade de eletro-oxidação para remoção de compostos recalcitrantes em efluentes industriais

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Orientadores

Doutora Margarida Maria João de Quina

Engenheiro António José dos Santos Rodrigues

Coimbra, setembro de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Esta dissertação resultou de um estágio curricular realizado na VentilAQUA S.A., durante um período de seis meses. A autora agradece à VentilAQUA S.A. toda a disponibilidade prestada durante a sua concretização.

" Je suis de ceux qui pensent que la science a une grande beauté. [...] Sans la curiosité de l'esprit, que serions-nous ? Telle est bien la beauté et la noblesse de la science : désir sans fin de repousser les frontières du savoir, de traquer les secrets de la matière et de la vie sans idée préconçue des conséquences éventuelles. "

Marie Curie

Agradecimentos

À Prof. Doutora Margarida Maria João de Quina, agradeço todos os conselhos e dúvidas esclarecidas, sem os quais não teria sido possível realizar este trabalho.

À VentilAQUA S.A, em particular ao Eng^o Carlos Oliveira, obrigada pela oportunidade de realizar a dissertação no âmbito empresarial. Agradeço a todos os colaboradores da empresa pelo apoio prestado e pelas condições necessárias proporcionadas. Em particular ao meu orientador na empresa, o Eng^o António Rodrigues, pela partilha de conhecimento e esclarecimento de questões técnicas.

À Prof. Doutora Luísa Durães por disponibilizar o espectrofotómetro UV-Vis para o meu trabalho, e à investigadora Telma Matias por me ter ensinado a técnica.

Quero agradecer especialmente aos verdadeiros amigos que sempre me apoiaram e me acompanharam ao longo da minha vida, e em particular aos que ouviram e me reconfortaram nesta última etapa.

Finalmente, agradeço à minha família que sempre me apoiou, esteve presente nos momentos mais importantes e torceu para que conseguisse alcançar os meus objetivos. E especialmente aos meus pais, Susana e Hernâni, por tudo o que fazem e fizeram por mim, por acreditarem em mim, pelos valores que me transmitiram, pelo apoio e amor incondicional e por me proporcionarem tudo para alcançar os meus sonhos, é graças a vocês que consegui.

Resumo

O principal objetivo deste trabalho é a análise e desenvolvimento de um processo de eletro-oxidação com carvão ativado que lhe confere uma terceira dimensão (EO3D). O trabalho foi desenvolvido em ambiente empresarial, na VentilAQUA S.A. Como caso de estudo foi utilizado um efluente sintético com um corante comum na indústria têxtil (azul de metileno, AM).

Numa primeira fase, foram identificadas as variáveis potencialmente mais relevantes do processo, designadamente o caudal, a intensidade de corrente e a condutividade elétrica. Com recurso a um desenho de experiências (DOE) foi avaliada a sua relevância estatística. Na prática os fatores identificados como relevantes foram o caudal e a intensidade de corrente. Assim, foi contruído um modelo de regressão linear múltipla. O modelo foi validado com resultados experimentais não utilizados na sua construção. Adicionalmente, foram também propostos dois modelos mais simples (com menos fatores), que permitem também descrever adequadamente o comportamento do sistema. Com base nos resultados do DOE, foram realizados testes adicionais utilizando caudais menores (maiores tempos de residência) do que os anteriormente testados. Neste caso foi possível obter eficiências de remoção de AM da ordem dos 67%, para um caudal de 2,4 L/h e uma intensidade de corrente de 1,5 A.

A eletro-oxidação 3D foi também avaliada como técnica de regeneração de carvão ativado saturado. O tratamento de regeneração envolveu dois ciclos de saturação (24 h cada) e um de regeneração (1 h). Os resultados obtidos são promissores dado que o carvão ativado regenerado revelou capacidade de adsorção de cerca de 90%.

Globalmente, este estudo permitiu concluir que a EO3D tem potencial, não só para a depuração de efluentes da indústria têxtil, como também para a regeneração de carvão ativado previamente saturado.

Palavras-chave: eletro-oxidação 3D, azul de metileno, tratamento de efluentes.

Abstract

The main purpose of the present work is the analysis and development of an electro-oxidation process with activated carbon that gives it a third dimension (EO3D). This dissertation was developed in a business environment, in VentilAQUA S.A. As case study, a synthetic effluent with a common dye in the textile industry (methylene blue, MB) was used.

Initially, the most relevant variables of the process, namely flow rate, current intensity and electrical conductivity were identified. Using a Design of Experiments (DOE), their statistical relevance was evaluated. As a result, the factors identified as relevant were the flow rate and current intensity. Thus, a multiple linear regression model was constructed. The model was validated with experimental results not used in its construction. In addition, two simpler models (with fewer factors) were also proposed, that are able to properly describe the behavior of the system. Based on DOE results, additional tests were performed using smaller flow rates (longer residence times) than those previously tested. In this case it was possible to obtain MB removal efficiencies around 67%, for a flow rate of 2.4 L / h and a current intensity of 1.5 A.

The 3D electro-oxidation was also evaluated as a technique for the regeneration of saturated activated carbon. The regeneration treatment involved two saturation cycles (24 h each) and one regeneration cycle (1 h). The results obtained are promising since the regenerated activated carbon showed adsorption capacity of about 90%.

Overall, this study allowed to conclude that EO3D has potential, not only for textile industry wastewater treatment, but also for the regeneration of previously saturated activated carbon.

Keywords: 3D electro-oxidation, methylene blue, wastewater treatment.

Índice

1.	Introdução	1
1.1	Motivação e âmbito	1
1.2	Objetivos do trabalho.....	2
1.3	Estrutura da dissertação.....	2
2.	Fundamentos teóricos	5
2.1	Processos eletroquímicos.....	5
2.2	Configurações do processo de eletro-oxidação	7
2.3	Mecanismos reacionais	9
2.4	Variáveis operatórias do processo EO3D	12
3.	Contextualização da empresa VentilAQUA.....	15
4.	Estado da arte	17
4.1	Configurações das células de eletro-oxidação	17
4.2	Adsorção de corantes em carvão ativado	21
5.	Materiais e Métodos	23
5.1	Materiais	23
5.2	Pré-tratamento do carvão ativado.....	23
5.3	Estrutura do reator de eletro-oxidação 3D	24
5.4	Estudos de equilíbrio.....	25
5.5	Métodos analíticos	25
5.6	Métodos estatísticos	27
6.	Análise e discussão de resultados.....	29
6.1	Ensaio preliminares	29
6.2	Estudos de eletro-oxidação.....	35
6.2.1	Desenho de experiências	35
6.2.2	Validação do modelo matemático	41
6.3	Testes de otimização.....	46
6.4	Testes preliminares de regeneração do carvão ativado	49
7.	Conclusões e propostas futuras	51
8.	Bibliografia	53
	ANEXOS.....	56
	Anexo A- Procedimento e retas de calibração de soluções de azul de metileno para o espectrofotômetro UV-Vis T70 da PG Instruments.....	58
	Anexo B- Isotérmica de Langmuir do carvão ativado granulado	60
	Anexo C- Relação de ajuste da condutividade elétrica	62
	Anexo D- Análise de variância	64

Índice de Figuras

Figura 2.1- Configurações possíveis de reatores de EO 3D (adaptado de Zhang et al., 2013). .	7
Figura 2.2- Interações num reator de eletrocoagulação (adaptado de Hakizimana et al., 2017).	10
Figura 2.3- Representação esquemática do mecanismo de EO3D (adaptado de Zhang et al., 2013).	12
Figura 2.4- Esquema das variáveis de entrada e de saída do processo de EO3D.	12
Figura 5.1- Estrutura molecular do azul de metileno adaptado de Donaldson et al., 2002.	23
Figura 5.2- Eléttodos de inox.	24
Figura 5.3- Montagem experimental.	25
Figura 6.1- Percentagem de remoção de AM no ensaio EP-2D.	30
Figura 6.2- Percentagem de remoção de AM nos ensaios: a) EP1-3D; b) EP2-3D.	31
Figura 6.3- Evolução da voltagem ao longo do tempo no ensaio EP1-3D.	32
Figura 6.4- Percentagem de remoção de AM em função do caudal, para três intensidades testadas e condutividades: a) 1 mS/cm; b) 2 mS/cm; c) 4 mS/cm.	34
Figura 6.5- Diagrama de Pareto relativo aos resultados do DOE.	36
Figura 6.6- Eficiência de remoção em função do: a) caudal; b) intensidade de corrente; c) condutividade.	37
Figura 6.7- Diagrama de paridade da eficiência de remoção de AM observada em função da eficiência de remoção prevista pelo modelo.	38
Figura 6.8- Superfície de resposta da percentagem de remoção em função do caudal e da intensidade.	40
Figura 6.9- Superfícies de resposta da percentagem de remoção em função: a) do caudal e condutividade; b) da condutividade e intensidade.	41
Figura 6.10- Diagrama de paridade da eficiência de remoção observada em função da eficiência de remoção prevista pelo modelo Eq. (6.3).	43
Figura 6.11- Diagrama de paridade da eficiência de remoção observada em função da eficiência de remoção prevista pelo modelo intermédico.	44
Figura 6.12- Resultados obtidos nos ensaios de otimização.	47

Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Tipos de elétrodos mais utilizados em EO 3D (adaptado de Zhang et al., 2013)....	9
Tabela 4.1- Estudos realizados no âmbito da eletro-oxidação 3D.	18
Tabela 4.2- Estudos de equilíbrio do sistema CAG/AM.	22
Tabela 5.1- Características do CAG disponibilizadas pelo fornecedor.....	23
Tabela 5.2- Dados fornecidos para construção do desenho de experiências.	27
Tabela 6.1- Condições operatórias nos ensaios preliminares (EP-2D, EP1-3D, EP2-3D).	29
Tabela 6.2- Condições operatórias nos conjuntos de ensaios CP1-3D, CP2-3D 3 CP3-3D.....	33
Tabela 6.3-Ensaio obtidos pelo DOE para testar o efeito de três fatores (Q, λ e I) na reposta do sistema (R(%)).....	35
Tabela 6.4- Definição das variáveis X_i ($i=1, 2, 3$).....	38
Tabela 6.5- Resumo de parâmetros estatísticos sobre o ajuste do modelo completo (Eq. (6.1)).	39
Tabela 6.6- Ensaios de validação do modelo matemático.	42
Tabela 6.7- Análise da validação do modelo matemático completo (Eq. (6.1)).	42
Tabela 6.8- Resumo de parâmetros estatísticos sobre o ajuste do modelo simplificado (Eq. (6.3)).	43
Tabela 6.9-Resultados da validação do modelo simplificado (Eq. (6.3)).	44
Tabela 6.10-Resumo de parâmetros estatísticos sobre o ajuste do modelo intermédio (Eq. (6.4)).	45
Tabela 6.11- Resultados da validação do modelo intermédio (Eq. (6.4)).	45
Tabela 6.12- Compilação dos parâmetros estatísticos dos três modelos propostos.....	45
Tabela 6.13- Condições testadas nos ensaios de otimização.	46
Tabela 6.14- Condições e resultados do ensaio descontínuo.....	47
Tabela 6.15- Volume de efluente sintético processado pelo reator de EO3D, respectiva percentagem de remoção e CQO ao fim de 15 min, em modo de operação contínuo e descontínuo.	48
Tabela 6.16- Condições de regeneração do carvão ativado e percentagem de remoção após regeneração.	49

Nomenclatura

A- Área [cm²]

A_{elétrodo}- Área total por eletrodo [cm²]

A_{esp}- Área específica do eletrodo partículas [m²/m³]

A_{sup}- Área superficial [m²/g]

A_{sup ef}- Área superficial efetiva [m²]

C₀- Concentração inicial [mg/L]

CQO- Carência Química de Oxigênio [mg O₂/L]

CQO₀- Carência Química de Oxigênio inicial [mg O₂/L]

CQO_{teórica final}- Carência Química de Oxigênio teórica final [mg O₂/L]

d- Diâmetro [cm]

d_p- Diâmetro das partículas [μm]

h- Altura [cm]

I- Intensidade da corrente [A]

l- Comprimento [cm]

L_C- Espaçamento entre cátodos [cm]

L_E- Espaçamento entre eletrodos [cm]

L/S- Razão Líquido/Sólido [L/g]

m- Massa [g]

N_e- Número de eletrodos [-]

Pot- Potência elétrica [W]

Q- Caudal volumétrico [L/h]

Q_{ar}- Caudal volumétrico de ar [L/min]

q_{max}- Concentração de equilíbrio máxima de azul de metileno adsorvido em carvão ativado granulado [mg/g]

R (%) - Eficiência de remoção de azul de metileno [%]

S/L- Razão Sólido/Líquido [g/L]

t_{contacto}- Tempo de contacto [h]

t_{ee}- Tempo de estado estacionário [min]

COT- Carbono Orgânico Total [mg C/kg]

V- Volume [L]

V_{poros} - Volume de poros [cm^3/g]

V_u - Volume útil [L]

V_{sol} - Volume de solução [mL]

λ - Condutividade elétrica [mS/cm]

τ - Tempo de residência [min]

Lista de acrónimos

AM- Azul de Metileno

AOP- *Advanced Oxidation Processes*

AOX- *Adsorbable Organic Halides*

DDB- Diamante dopado com boro

CAG- Carvão Ativado Granulado

EO- Eletro-oxidação

EO3D - Eletro-oxidação tridimensional

FCA- Fibras de Carvão Ativado

LM- Alaranjado de Metilo

MB- *Methylene blue*

1. Introdução

1.1 Motivação e âmbito

O desenvolvimento tecnológico a nível industrial bem como a necessidade de melhorar a qualidade de vida das pessoas, tem vindo a criar novos problemas na área dos efluentes, em particular nos industriais. Ao longo do tempo, tem-se observado que cada vez existem mais compostos recalcitrantes nos efluentes gerados, que os tratamentos convencionais não conseguem depurar. Surge deste modo, a necessidade de encontrar novas alternativas, que conciliem a eficiência de degradação com um custo aceitável.

Compostos fenólicos, metais pesados, hidrocarbonetos, compostos inorgânicos, AOX, corantes têxteis, entre outros, são alguns dos poluentes cujas técnicas tradicionais não conseguem tratar de forma eficiente (Golder *et al.*, 2005).

De facto, os tratamentos físico-químicos e biológicos, muitas vezes não são suficientemente eficientes na remoção/degradação dos poluentes, e podem ainda formar compostos intermédios ainda mais nocivos ou dar origem a subprodutos, como lamas, que requerem tratamento adicional. Em alguns casos, também os custos de algumas destas tecnologias, seja a nível energético ou de consumíveis necessários, inutilizam as soluções tradicionais.

Foi neste âmbito que a empresa VentilAQUA, especializada em tratamento de efluentes industriais, lançou o tema deste trabalho de dissertação, o qual foi desenvolvido em parceria com a Universidade de Coimbra na forma de estágio curricular.

Os processos mais estudados nas últimas décadas como alternativa aos métodos tradicionais para a depuração de compostos recalcitrantes focam-se sobretudo nos Processos de Oxidação Avançados (AOP: *Advanced oxidation processes*). Exemplos destas tecnologias são a ozonólise, processos com base na reação Fenton, técnicas combinadas com radiação ultravioleta, entre outras (Wu *et al.*, 2008, Zhang *et al.*, 2013). Dentro dos AOP, também os processos eletroquímicos se têm revelado de particular interesse. Estes têm por base a formação de espécies com elevado poder oxidante que degradam as moléculas poluentes (Moreira *et al.*, 2017).

Os desenvolvimentos destes métodos são relativamente recentes, e necessitam ainda de estudos para determinar os mecanismos reacionais envolvidos, de modo a tornar possível a otimização das condições operatórias. Contudo, algumas das limitações destes processos

residem no consumo de energia necessário para a degradação eficaz, que resulta sobretudo da área de contacto, existência de possíveis reações parasitas, bem como gamas de operação ótimas limitadas ao nível do pH. Com o objetivo de ultrapassar estas dificuldades, tem surgido a introdução de revestimentos e de materiais não convencionais para os elétrodos.

Deste modo, os estudos de eletro-oxidação realizados neste trabalho, surgem da necessidade de se aumentar a área de reação através do recurso a uma configuração de elétrodos diferente das convencionais. Assim, pretende-se maior eficiência na degradação dos poluentes que o sistema mais simples com elétrodos metálicos apenas, com melhor eficiência energética e sem necessitar de químicos adicionais.

O caso de estudo selecionado foi a depuração de efluente sintético, com azul de metileno, que é comum nos efluentes da indústria têxtil.

1.2 Objetivos do trabalho

O presente trabalho tem como principal objetivo o estudo e desenvolvimento de uma unidade de eletro-oxidação para remoção de compostos recalcitrantes em efluentes da indústria têxtil. Em detalhe, numa fase inicial, será realizada uma revisão da literatura acerca das configurações mais utilizadas no processo de eletro-oxidação. Os estudos laboratoriais irão envolver ensaios preliminares de modo a perceber o comportamento do sistema e a dinâmica associada às principais variáveis, nomeadamente através do recurso a desenho de experiências será avaliada a relevância das variáveis operatórias de modo a construir modelo de regressão linear múltipla. Adicionalmente, será avaliada a possibilidade desta tecnologia ser utilizada para a regeneração de carvão ativado saturado.

1.3 Estrutura da dissertação

Esta dissertação divide-se em 7 capítulos. O primeiro consiste na introdução, onde é enquadrada a problemática do tema tratado e os seus objetivos. O segundo é constituído pelos fundamentos teóricos relacionados com processos eletroquímicos. No terceiro é descrita a empresa VentilAQUA, e o seu enquadramento com este trabalho. O quarto capítulo corresponde ao estado da arte, onde é apresentada a revisão bibliográfica de estudos realizados sobre eletro-oxidação.

O quinto capítulo resume as características dos materiais utilizados e os métodos aplicados no estudo, sendo descrita a unidade piloto de eletro-oxidação. No capítulo seis são

analisados e discutidos os resultados obtidos. Por último, no capítulo sete são resumidas as conclusões deste trabalho e indicadas sugestões para trabalho futuro.

2. Fundamentos teóricos

2.1 Processos eletroquímicos

Existem variados tipos de processos eletroquímicos que são atualmente utilizados no tratamento de efluentes industriais, e por isso, é pertinente descrever no âmbito deste trabalho os conceitos base deste tipo de processos.

Uma célula eletroquímica é constituída por, pelo menos, dois elétrodos com cargas opostas, inseridos num meio condutor, entre os quais existe um fluxo de eletrões. Esta corrente é proporcionada pelas reações de oxidação-redução que ocorrem junto aos elétrodos.

No presente trabalho é estudada uma célula eletrolítica, em que o fluxo de eletrões ocorre devido à aplicação de corrente elétrica por uma fonte externa. Assim, existe uma transformação de energia elétrica em energia química, e devido à existência de uma fonte externa que força o fluxo de eletrões, os elétrodos podem ser do mesmo material e ainda assim terem cargas opostas. O ânodo é, neste caso, o eletrodo de carga positiva, junto ao qual ocorrem as reações de oxidação da espécie poluente. Devido à fonte externa de corrente elétrica, os eletrões são atraídos para o eletrodo, ficando a molécula oxidada na fase homogénea (*bulk*). A reação de oxidação, considerando uma espécie Z pode ser representada pela Eq. (2.1).



O cátodo é o eletrodo de carga negativa, onde se encontra a zona de redução. Aqui os eletrões são atraídos para fora do eletrodo, reduzindo a espécie poluente. A reação de redução, considerando uma espécie Y pode ser descrita pela Eq. (2.2).



Dentro da categoria dos reatores eletrolíticos existem várias configurações que são definidas consoante as reações que se pretendem promover, havendo diversas possibilidades relativamente aos materiais utilizados.

No tratamento de efluentes industriais, os processos de eletrocoagulação e eletro-Fenton têm vindo a ser utilizados. Contudo, o processo de eletro-oxidação 3D, que vai ser analisado neste trabalho, está ainda numa fase exploratória.

Eletrocoagulação

No processo de eletrocoagulação, os elétrodos utilizados são geralmente de ferro (ou inox) ou alumínio, em que o ânodo é de sacrifício pois é oxidado libertando iões metálicos, Fe²⁺ ou Al³⁺. No cátodo ocorre redução das moléculas de água, gerando hidrogénio e iões hidróxido.

Geralmente, estes últimos ligam-se aos íões metálicos, formando hidróxidos metálicos, que precipitam e aos quais as moléculas poluentes se ligam. Forma-se assim coágulos que sedimentam, ou o hidrogénio que se pode formar junto ao cátodo pode arrastar estes coágulos para a superfície. No primeiro caso as lamas são depois removidas por filtração e no segundo por flotação (Hakizimana *et al.*, 2017).

Os mecanismos associados a este processo serão explicados em maior detalhe posteriormente na secção 2.3.

Eletro-Fenton

Este processo tem por base o chamado reagente de Fenton, que é resultante da combinação de sais de Fe^{2+} e peróxido de hidrogénio (H_2O_2), que ao reagirem formam radicais hidroxilo e Fe^{3+} . Os radicais hidroxilo são os principais responsáveis por oxidar as moléculas de poluente.

Na vertente eletroquímica, o princípio mantém-se, em que os íões de ferro são obtidos, neste caso, a partir da oxidação dos eléctrodos, que podem ser de ferro ou inox. O peróxido de hidrogénio forma-se junto ao cátodo. A reação de Fenton dá-se de forma otimizada em meio ácido (pH 2-4, Moreira *et al.*, 2017). Para além das reações de interesse, existem ainda reações parasitas, em que o peróxido de hidrogénio é consumido e forma-se um oxidante menos forte.

Os mecanismos reacionais de eletro-Fenton serão apresentados também na secção 2.3.

Eletro-Oxidação 3D

A eletro-oxidação tridimensional (EO3D) é a técnica estudada no presente trabalho. Esta vertente baseia-se no conceito de uma célula eletrolítica típica, em que os eléctrodos (cátodo e ânodo) podem ser de diversos materiais e ter a forma de placas ou cilindros, com a particularidade de incluir um terceiro eléctrodo na forma de partículas que preenche o espaço entre o cátodo e o ânodo. Este último eléctrodo confere ao sistema uma terceira dimensão (3D), na medida em que aumenta substancialmente a área de reação. Com a aplicação de corrente elétrica, as partículas polarizam e assumem carga positiva e negativa. Assim, cada partícula atua, simultaneamente, como cátodo e ânodo podendo ter uma contribuição adicional para o reator eletrolítico (Zhang *et al.*, 2013). Consoante os materiais que constituem os eléctrodos, podem acontecer simultaneamente diferentes reações no sistema que determinam a sua eficiência global.

A EO3D apresenta vantagens em relação à EO convencional, que pode ser considerada 2D. Estudos anteriores mostraram que no tipo de célula estudada neste trabalho existe maior quantidade de radicais hidroxilo formados e tem, por isso, maior capacidade de oxidação de

poluentes (Zhu *et al.*, 2011). Em estudos comparativos, em que foram testadas as mesmas condições de operação para um poluente específico, o sistema 3D apresentou melhor desempenho que o 2D (Xiong *et al.*, 2002, Wang *et al.*, 2007, Wu *et al.*, 2008).

Uma vez que na generalidade dos casos existentes na literatura, o eletrodo de partículas tem também capacidade de adsorção, é necessário avaliar se este mecanismo é ou não significativo. Se a adsorção for relevante, então o poluente não estará a ser degradado, e o material granular pode carecer de regeneração. Contudo, de acordo com a literatura (Zhu *et al.*, 2011, Li *et al.*, 2013), o fenómeno de adsorção não é significativo para explicar por si só o melhor desempenho apresentado pelo processo 3D.

2.2 Configurações do processo de eletro-oxidação

As células EO 3D podem assumir diferentes configurações, como se ilustra na Figura 2.1, onde se esquematizam quatro sistemas propostos na literatura (Zhang *et al.*, 2013).

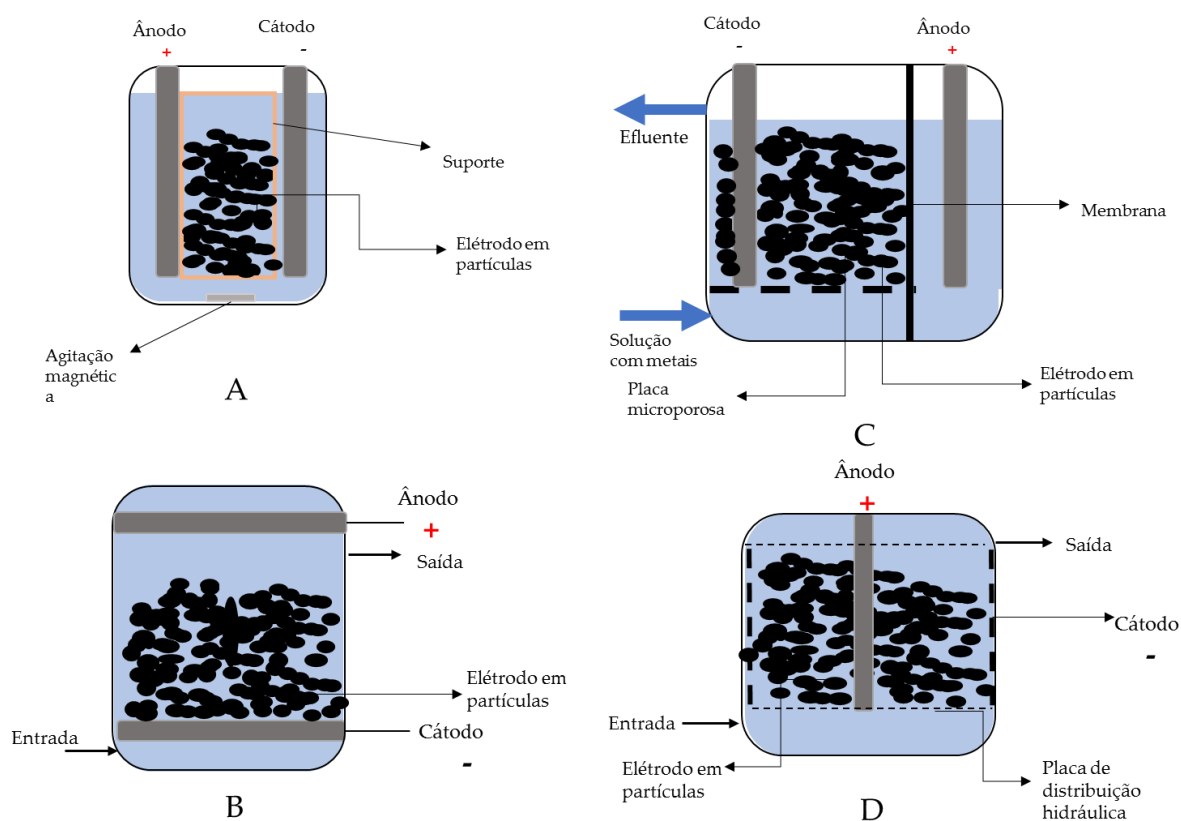


Figura 2.1- Configurações possíveis de reatores de EO 3D (adaptado de Zhang *et al.*, 2013).

Nestas configurações, o eletrodo de partículas está fixo entre os eletrodos metálicos paralelos. O carvão ativado granular (CAG) é muito utilizado neste contexto e pode estar em

contacto direto com os elétrodos ou separado por uma rede plástica, podendo ainda haver agitação magnética (Figura 2.1-A).

É também possível colocar os elétrodos metálicos paralelos na horizontal, estando o CAG sobre o cátodo e sem contactar com o ânodo. Esta estrutura é mais adequada na vertente bioeletroquímica, para desnitrificação de efluentes (Figura 2.1-B). Neste tipo de célula, o hidrogénio formado junto ao cátodo atua como dador de eletrões das bactérias desnitrificantes (Zhang *et al.*, 2013).

Existem ainda configurações em leito fluidizado, em que o CAG se move devido à passagem de um caudal de ar. Uma possibilidade, que é sobretudo indicada para a remoção de metais pesados, consiste em colocar os elétrodos paralelamente na vertical, existindo uma membrana a dividir em 2 câmaras: uma com o cátodo, o eléctrodo em partículas e uma placa microporosa que permite a fluidização, e outra com o ânodo (Figura 2.1-C). Os metais pesados ficam retidos na câmara do cátodo, onde a fluidização aumenta o rendimento. A principal desvantagem desta configuração é o facto da distribuição e o contacto elétrico não serem uniformes, o que confere alguma instabilidade ao reator. Contudo, esta dificuldade pode ser ultrapassada adicionando mais cátodos, de forma a aumentar o contacto com o eléctrodo em partículas (Zhang *et al.*, 2013).

Finalmente, a configuração mostrada na Figura 2.1-D é constituída por um ânodo de forma cilíndrica, colocado no centro da célula, rodeado pelo eléctrodo em partículas, e pelo cátodo que envolve o ânodo e o eléctrodo em partículas. Estes elementos estão sobre uma placa de distribuição hidráulica que permite a fluidização. A utilização deste tipo de montagem é adequada para a degradação de poluentes orgânicos (Zhang *et al.*, 2013).

Além do tipo de montagem da célula de EO3D, outra variável relevante que pode ser explorada neste processo é o tipo de material dos elétrodos.

Na Tabela 2.1 estão resumidos os materiais mais utilizados e as características dos elétrodos em células de EO3D de estudos anteriores. Além do material, é também indicado o mecanismo resultante que foi observado em cada caso.

Tabela 2.1- Tipos de elétrodos mais utilizados em EO 3D (adaptado de Zhang *et al.*, 2013).

Tipo de elétrodo	Material	Características	Função/ Mecanismo
Cátodo	Inox	14 cm x 10 cm	Eletrogeração de H ₂ O ₂
	FCA	A_{sup} : 764,13 m ² /g	Eletrogeração de H ₂ O ₂
		$A_{sup\ ef}$: 0,05 m ²	Formação de biofilme
Ânodo	Óxido de metal	Ti/Sb-SnO ₂ A_{esp} : 2700 m ² /m ³	Eletrocatalise
		Ti/Co/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ (60x110x2 mm)	Oxidação catalítica
	DDB	5 cm x 7cm	EO direta e indireta
	Fe ou inox	FCA ligado ao inox	Eletro-Fenton
		Aço (7 cm x 5 cm)	Eletrocoagulação
Elétrodo em partículas	CAG	A_{esp} : 1028 m ² /g	Adsorção, catálise
		Tamanho partículas: 0,2mm	
	Partículas de metal	4 g de ferro	Eletro-Fenton
	Aerogel de carbono	A_{sup} : 582,7 m ² /g	Adsorção e EO
		d: 0,2-0,4 cm	
Caulinite modificada	A_{sup} : 20 m ² /g V_{poros} : 0,5 cm ³ /g	Reação de adsorção	

FCA- Fibras de Carvão Ativado

DDB- Diamante Dopado com Boro

CAG- Carvão ativado granulado

A_{sup} - Área superficial

$A_{sup\ ef}$ - Área superficial efetiva

A_{esp} - Área específica

d- Diâmetro

2.3 Mecanismos reacionais

Cada um dos mecanismos eletroquímicos enunciados anteriormente envolvem reações características, que é necessário compreender para melhorar o desempenho destes sistemas.

Eletrocoagulação

Este processo acontece quando os elétrodos utilizados são de ferro/inox ou alumínio. Considerando o exemplo do inox, as reações e interações existentes num reator de EO estão esquematizadas na Figura 2.2.

Junto ao ânodo, caso existam íons cloreto na solução, pode haver ainda a formação de outros oxidantes, como por exemplo o Cl₂, que é um oxidante forte (Eq. (2.3)) ou ClOH (Eq. 2.4).



Combinando as reações de oxidação do ânodo e as de formação de H_2 e iões hidróxido no cátodo, obtém-se a seguinte reação global:



Esta reação global é favorecida para $pH > 5$, em que os iões hidróxido favorecem a precipitação de $Fe(OH)_2$ (Martínez-Huitle *et al.*, 2009).

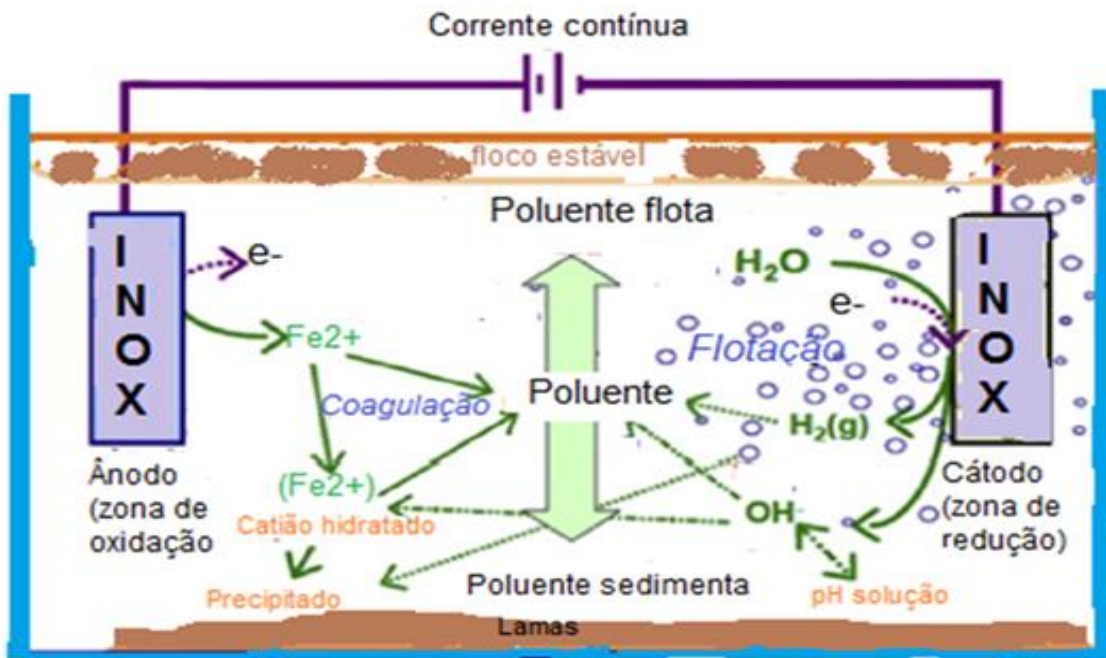
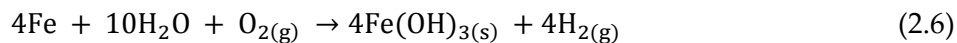


Figura 2.2- Interações num reator de eletrocoagulação (adaptado de Hakizimana *et al.*, 2017).

Na presença de oxigénio dissolvido, o Fe^{2+} formado na oxidação do ânodo pode ser oxidado a $Fe(OH)_3$ que precipita, havendo formação de $H_{2(g)}$ junto ao cátodo (Martínez-Huitle *et al.*, 2009). A reação global deste processo é expressa pela Eq. (2.6).

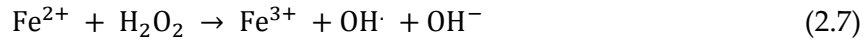


As moléculas poluentes podem ligar-se ao hidróxido de ferro sendo removidas da solução por processos de coagulação.

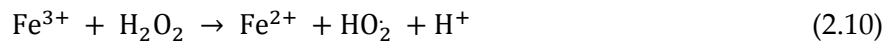
Eletro-Fenton

A reação de Fenton clássica pode ser expressa pela Eq. (2.7) e ocorre de forma mais eficaz a $pH=3$. Neste processo eletroquímico, os reagentes da Eq. (2.7) são obtidos pelas reações

indicadas nas Eq. (2.8) e (2.9). Assim, o peróxido de hidrogénio pode ser gerado electroquimicamente de forma contínua através da redução do oxigénio junto ao cátodo, que pode ser alimentado como oxigénio puro ou ar. O Fe^{2+} pode ser adicionado como um sal ou obtido por regeneração catódica de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Eq. 2.9) (Moreira *et al.*, 2017).

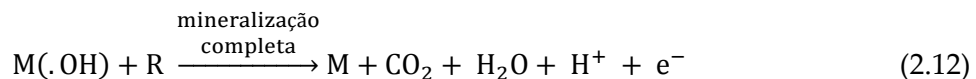
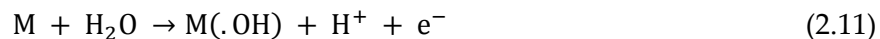


As reações parasitas podem acontecer devido ao excesso de H_2O_2 ou Fe^{2+} . Deste modo, para cada efluente é necessário ajustar a razão $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$. De facto, se houver H_2O_2 em excesso, pode ocorrer a reação parasita, Eq. 2.10, que leva à formação do radical HO_2 (com menor poder oxidante que o radical hidroxilo) através do consumo do peróxido de hidrogénio que é necessário para a reação de Fenton (Moreira *et al.*, 2017).



Eletro-oxidação 3D

No processo EO3D existem duas reações principais para oxidar poluentes: a eletro-oxidação direta (oxidação anódica) em que as moléculas de poluente (R) são oxidadas pelos radicais hidroxilo adsorvidos à superfície do ânodo (M) (Eq. 2.11 e 2.12); e a eletro-oxidação indireta em que as moléculas poluentes são oxidadas na solução por radicais hidroxilo e outras espécies oxidantes geradas electroquimicamente (como o cloro ativo, explicado na secção referente à eletrocoagulação).



Além das reações características da EO (Sala *et al.*, 2012), que são semelhantes seja 2D ou 3D, podem ainda ocorrer algumas das anteriormente descritas dependendo do material do ânodo e do cátodo e das condições de operação. A Figura 2.3 resume as principais reações que ocorrem num reator de EO3D.

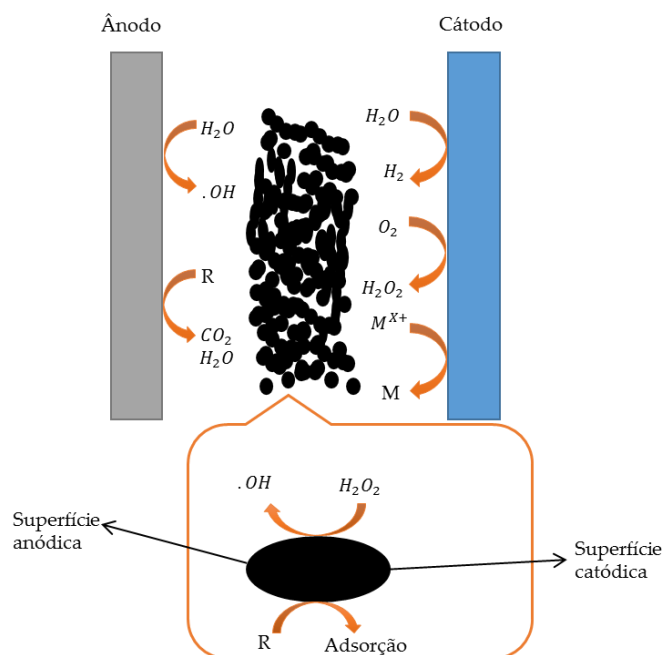


Figura 2.3- Representação esquemática do mecanismo de EO3D (adaptado de Zhang *et al.*, 2013).

A influência do eletrodo em partículas na EO3D resulta em reações que são promovidas por esta configuração. Considerando o exemplo do carvão ativado granulada (CAG), uma vez que é recorrente em vários trabalhos na literatura, já se verificou que este aumenta a quantidade de radicais hidroxilo existentes no meio reacional por catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais (Zhu *et al.*, 2011, Wu *et al.*, 2005). Este pode ainda, caso não esteja saturado, adsorver moléculas de poluente.

2.4 Variáveis operatórias do processo

O processo EO3D é determinado por diversas variáveis, cuja influência importa conhecer para otimizar a sua operação.

A Figura 2.4 resume alguns dos parâmetros de operação que podem ser manipulados num reator de EO3D, apontados na literatura como relevantes (Zhang *et al.*, 2013).

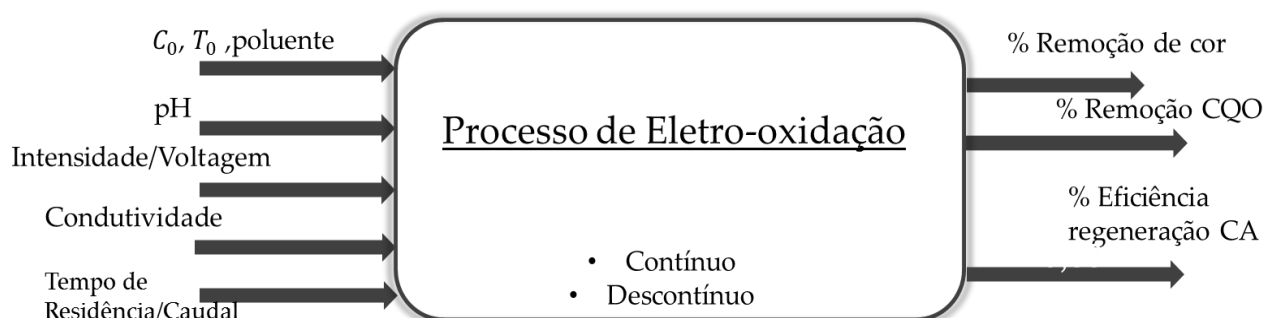


Figura 2.4- Esquema das variáveis de entrada e de saída do processo de EO3D.

Algumas das variáveis mais importantes são de seguida explicadas em maior detalhe.

Intensidade de corrente/voltagem

No processo de EO3D, para controlar a força do tratamento, pode manipular-se a intensidade de corrente ou a voltagem, que estão relacionadas pela lei de ohm.

Das duas, a mais relevante é a intensidade de corrente uma vez que é a medida do fluxo de eletrões, que são a força motriz para as reações de oxidação-redução. Ou seja, quanto maior a intensidade de corrente, mais agressivo é o tratamento.

Condutividade elétrica, λ

Representa quão favorável é o meio, neste trabalho é o efluente a tratar, à passagem de corrente elétrica. Esta depende da quantidade de iões existentes no meio e da respetiva carga elétrica, bem como o material dos elétrodos que deverá ser um bom condutor.

Tempo de residência/Caudal

Esta variável é importante no modo de operação em contínuo pois permite controlar a quantidade de efluente processada por unidade de tempo assim como o tempo a que uma determinada quantidade de efluente está exposta ao tratamento.

Existem ainda parâmetros de construção do reator que podem ser otimizados, como a sua configuração, o material e espaçamento dos elétrodos (L_E), a utilização de arejamento e o tipo de solução de eletrólito.

Espaçamento entre elétrodos, L_E

Considerando um volume fixo do reator, quanto menor for o espaçamento L_E , maior será o número de elétrodos necessário, mas menor será a resistência elétrica do meio. Deste modo, a passagem de corrente é facilitada, havendo uma maior eficiência na eliminação do poluente.

Arejamento

De acordo com alguns estudos realizados neste âmbito (Wu *et al.*, 2008), o arejamento do reator através de ar pode melhorar a degradação do poluente. Esta ação positiva deve-se à agitação promovida que melhora a transferência de massa, e ao aumento de oxigénio que é necessário às reações eletroquímicas, podendo favorecer também a formação de H_2O_2 .

Contudo, existem também estudos de EO3D, em células contínuas, que mostraram que a introdução de ar pode não melhorar a eficiência de degradação do poluente (Li *et al.*, 2013).

Solução de eletrólito

As soluções de eletrólito mais recorrentes na literatura são o cloreto de sódio (NaCl) e o sulfato de sódio (Na₂SO₄). Ambos apresentam desempenhos semelhantes como eletrólito, tendo o cloreto de sódio um preço mais acessível que o sulfato de sódio. O cloreto de sódio também apresenta a vantagem de ionizar e dar origem a espécies oxidantes fortes (cloro ativo) como explicado na secção 2.3.

3. Contextualização da empresa VentilAQUA

Este trabalho foi desenvolvido em parceria com a VentilAQUA S.A., e por isso importa descrever alguns dos aspetos que caracterizam a empresa.

A VentilAQUA é uma empresa dedicada à água e foi criada tendo como objetivo projetar, construir e manter as instalações dos seus clientes. Estas podem ser estações de tratamento de águas residuais industriais (ETARI) e domésticas (ETAR), bem como sistemas de desinfecção para águas contaminadas hospitalares e similares. Adicionalmente, tem atividade relacionada com sistemas de tratamento para águas de consumo industrial e humano (ETA). Presta serviço a mais de 600 clientes em todo mundo, estando presente em mais de 45 países, mas com sede em Antanhol (Coimbra).

A VentilAQUA S.A. oferece soluções tecnológicas personalizadas a cada cliente conforme as suas necessidades. Ao longo dos seus 20 anos de vida, desenvolveu competências técnicas e adquiriu *know how*, que mantém atualizado a par da evolução tecnológica, para fazer face a todo o tipo de efluentes industriais em diversos mercados, com variadas gamas de caudais. Desenvolveu também ETAR compactas com design e tecnologia própria, em parceria com instituições nacionais e internacionais de investigação. Estas ETAR consistem em unidades específicas pré-montadas aplicáveis em vários setores industriais.

Além da água, a VentilAQUA opera em outras duas áreas: energias renováveis (caldeiras de aquecimento a biomassa); e a nível hospitalar, com unidades de desinfecção e esterilização.

Desde o início, a empresa conta com uma equipa com formação na área de engenharia química e áreas complementares, tendo mais de 90% dos quadros com formação académica superior. Este facto tem-lhe permitido estar na linha da frente nas suas áreas de atuação.

É ainda necessário destacar o seu departamento de I&DT, de grande empenho e dedicação e constante atualização tecnológica. Tem laboratório próprio, reconhecido pela Agência de Inovação, e desenvolve projetos permanentes internos e em parceria com outras instituições de ensino e I&D nacionais e internacionais.

É neste âmbito de constante inovação que o presente trabalho se insere. A VentilAQUA propôs o tema e disponibilizou os materiais necessários bem como o seu laboratório, onde foram realizados os ensaios deste trabalho. De destacar a partilha do seu *know how* na área do tratamento de efluentes industriais por processos eletroquímicos.

A informação aqui apresentada foi recolhida do site da empresa (<http://www.ventilaqua.com>).

4. Estado da arte

Face ao objetivo deste trabalho, o estado da arte foi focado em dois aspetos centrais: análise das configurações de eletro-oxidação e a contribuição que o carvão ativado pode ter neste âmbito.

4.1 Configurações das células de eletro-oxidação

Apesar da eletro-oxidação 3D ser ainda uma tecnologia pouco desenvolvida, já existem alguns trabalhos na literatura em que foi estudada a nível laboratorial para alguns tipos de efluentes. Na Tabela 4.1 estão resumidos os estudos mais importantes realizados no âmbito da EO3D, em que na maioria dos estudos utilizou-se efluente simulado com corantes. Importa referir que no presente trabalho se utilizou uma solução de corante (azul de metileno) como efluente sintético.

A tabela inclui também trabalhos de EO3D, que para além da degradação de poluentes em solução, focam também a regeneração do material granulado utilizado como eléctrodo. Foi também incluído um estudo de EO convencional 2D, uma vez que é esta a técnica base que deu origem à 3D.

A literatura referida na Tabela 4.1 mostra que as maiores diferenças residem na configuração da célula de EO, no número de eléctrodos utilizados e na geometria da própria célula, bem como o efluente tratado. A configuração utilizada no presente trabalho segue o esquema de Wang *et al.*, 2009, sendo que o número de eléctrodos é 8 e o sistema opera em contínuo.

Na maioria dos casos, o modo de operação seleccionado é o descontínuo uma vez que permite ter um maior controlo sobre o sistema, estudar a sua evolução no tempo, trabalhar com maiores tempos de residência, entre 30 a 180 min, e assim obter maiores eficiências de degradação. Alguns estudos mais recentes exploram o modo contínuo devido à sua utilidade em contexto industrial.

Nos exemplos de regeneração do material granulado, o modo de operação é sempre descontínuo, com a possibilidade do eletrólito passar no reator em contínuo, mas em circuito fechado.

Existe uma tendência evidente para a utilização de óxidos metálicos, titânio ou BDD como materiais do ânodo devido à sua elevada resistência ao desgaste, enquanto o cátodo é constituído por materiais de preço mais acessível, como inox e grafite, por não ser consumido no processo.

Tabela 4.1- Estudos realizados no âmbito da eletro-oxidação 3D.

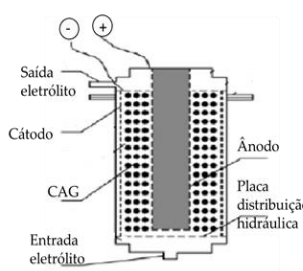
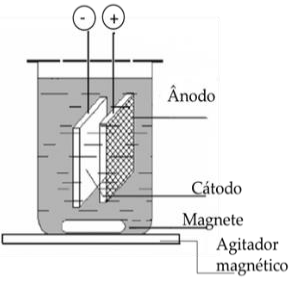
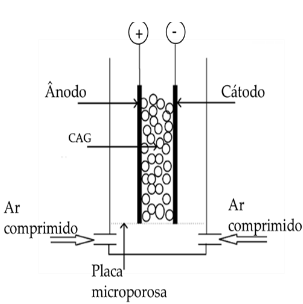
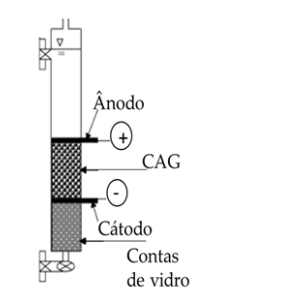
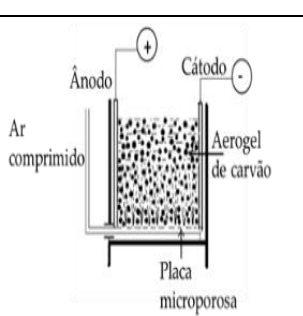
Ref. ^a	Montagem experimental	Ânodo/Cátodo	Carac. sistema	Pol. ^b	Cond. Oper. ^c	Result.	Obs.
[1]		β -PbO ₂ d=4,5 cm l=20 cm Inox rede 0,1 cm x 0,1 cm	CAG m _{CAG} =3g	p-nitrofenol C ₀ =150 mg/L	Contínuo, T=25 °C 4 mA/cm ² [NaCl]=5 g/L Q _{efluente} =3,25 L/min pH=3 90 min EC	90% reg. CAG 2,78 kWh/kg CAG	CAG fixo e passagem de eletrólito continuamente.
[2]		Ti/TiO ₂ , revestido RuO ₂ A=10 cm ² Inox	V _{reator} = 100 mL	Acid Brown 14 C ₀ =330 mg/L CQO ₀ =350 mg/L	Descontínuo pH=7; V _{efluente} =75 mL; [NaCl]= 0,58 g/L; 3 A/dm ² ; 150 min EC	Rem. de CQO >60%.	Eletro-oxidação 2D, sem CAG.
[3]		Inox 7 cm x 5 cm ACF	LE: 3 cm. CAG m _{CAG} =50g, V _{reator} =1 L V _{útil} =0,024 L	Acid Orange 7 C ₀ = 300 mg/L	Descontínuo [Na ₂ SO ₄]= 3 g/L; pH=3; 20 V; Q _{ar} = 3 L/min; 180 min EC	79,3% rem. de CQO; 71,9% rem. de TOC; 99,3% de descoloração; 865 kWh/kg COT.	O CAG é saturado antes da eletrólise.
[4]		Grafite d=0,64 cm Grafite d= 0,64 cm	LE: 8cm CAG saturado com lixiviado; m _{CAG} =15 g. V _{útil} = 0,0045	Lixiviado de uma ETAR.	Descontínuo T=27 °C; 24h; [NaCl]= 5,84 g/L; 5 V/cm	91,1% de reg. do CAG.	Os compostos desadsorvidos não são oxidados.
[5]		Grafite 10 cm x 2,3 cm x 6 cm Inox 10 cm x 2,3 cm x 6 cm	LE: 10 cm AC até h=6 cm M _{AC} =40 g V _{reator} =0,3 6 L	Reactive brilliant red X-3B (RBRX) C ₀ = 800 mg/L	Descontínuo T=30 °C 20 V 30 min EC (1 ciclo) Q _{ar} =0,4 L/min	>95 % descoloração 90% rem. CQO	O elétrico em partículas é um aerogel de carvão. Após 100 ciclos, obtm-se 95% de descoloração.

Tabela 4.1- Estudos realizados no âmbito da eletro-oxidação 3D (cont.).

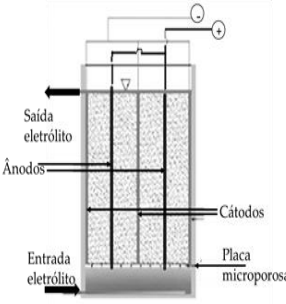
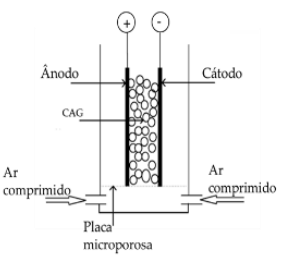
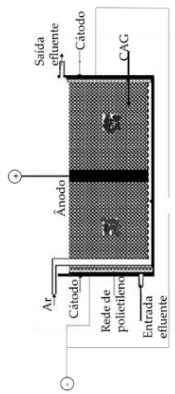
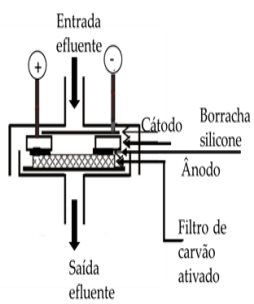
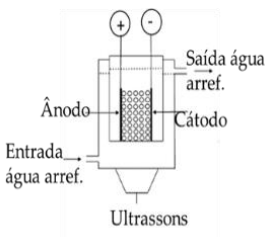
Ref. ^a	Montagem experimental	Ânodo/Cátodo	Carac. sistema	Pol. ^b	Cond. Oper. ^c	Result.	Obs.
[6]		SnO ₂ /Ti 0,2 m x 0,3 m Inox 0,2 m x 0,3 m	Le: 50 cm CAG m _{CAG} =628 3,2 g V _{reator} = 12 L	Efluente da produção de amsonic acid C _{QO} = 3000 mg/L	Semi-contínuo [Na ₂ SO ₄]= 5% (w/w); 675 mA/m ² ; 80 min EC; remoção total do CQO; regeneração total do CA. 200 mA/m ² ; 180 min	Rem. total do CQO; reg. total do CAG (10 ciclos ≥90%).	Ao fim de 10 ciclos de regeneração de 80 min, com a mesma densidade de corrente, a eficiência de regeneração do CAG é ≥80%.
[7]		FCA/Fe (Inox) 7 cm x 5 cm ACF/Ti 7 cm x 5 cm	Le= 3 cm CAG m _{CAG} =50 g V _{util} =0,024 L	Acid Orange 7 C _i = 300 mg/L	Descontínuo [Na ₂ SO ₄]= 3 g/L; pH=3; V _{influyente} =500 mL; 20 V; Q _{ar} =3 L/min; 60 min EC	60,4% rem. de COT.	Os mecanismos de remoção identificados foram eletrocoagulação e eletro-oxidação.
[8]		C 10 cm x 7,7 cm x 12mm Inox (2 elétrodos) 10 cm x 10 cm	L _c = 7,5 cm CAG h=8 cm; m _{CAG} =358 g. V _{reator} =0,9 L V _{util} =0,42 L	Reactive Blue 4 C _i =50 mg/L	Contínuo [NaCl]=2 g/L; V _{efluente} = 10 L e 6h; j= 1,8 L/h; HRT=23 min; 60 min EC; 13,3 V, 0,6 A; Q _{ar} = 1 L/min	Capacidade adsorção=0,142 g/kg CAG. 90% de oxidação do corante; 16 kWh/kg RB4	Circuito fechado de efluente.
[9]		Ti Inox	Filtro de nanotubos de carvão ativado multi-paredes (d=30 mm; h=41 μm) V _{filtro} = 29x10 ⁶ L	AM C _i =2,24 mg/L LM C _i =8,18 mg/L pH=6,3	Contínuo [NaCl]=584,4 mg/L; Q=1,5 mL/min; τ<1,2 s; 2V	> 98% de remoção	A regeneração do carvão ativado é estudada e o fenómeno de adsorção é considerado.
[10]		DDB 5 cm x 7 cm Inox 5 cm x 7 cm	Le: 3 cm CAG pré-tratado m _{CAG} =100 g	p-nitrofenol C _i =139 mg/L	Descontínuo T=25°C [Na ₂ SO ₄]=14 204 g/L V _{efluente} =0,25 L 1 A (28 mA/cm ²) US 72 W, 25kHz	Descoloração total Rem. total COT.	

Tabela 4.1- Estudos realizados no âmbito da eletro-oxidação 3D (cont.).

Ref. ^a	Montagem experimental	Ânodo/Cátodo	Carac. sistema	Pol. ^b	Cond. Oper. ^c	Result.	Obs.
[11]		Ti/RuO ₂ - IrO ₂ -TiO ₂ - SnO ₂	LE: 2,5 cm CAG até h=10 cm. V _{efetivo} = 0,085 L Inox 10 cm x 5 cm x 1 mm	Efluente secundário de ácido citríco CQO ₀ =170 mg/L	Contínuo λ=11,55 mS/cm; τ= 5 min; 180 min EC; pH=5; 40 mA/cm ² ; s/ arej.	55,7% rem. de CQO; Taxa específica rem. de CQO= 1,6 mg/min; 247,8 kWh/kg CQO.	CAG saturado antes de eletrólise.
[12]		Ti/RuO ₂ - IrO ₂ -TiO ₂ - SnO ₂	LE: 3 cm CAG revestido 3 cm x 10 cm x 1 mm Inox 3 cm x 10 cm x 1 mm	Rhodamine B, RhB CQO ₀ = 150 mg/L pH=7	Contínuo. HRT=3 min; 60 mA/cm ² 4h EC	60-70% rem. CQO; 400 kWh/kg CQO; Eficiência de corrente a 13%.	O CAG é saturado por adsorção do efluente durante, pelo menos, 24h.
[13]		DDB A= 7 cm ² Cilindro de platina A=67,5 cm ²	CAG m _{CA} =2 g.	Fenol C ₀ = 1985 mg/L	pH=13; 0,215 A/cm ² ; V=100 mL; T=30 °C;	Reg. CAG= 59,5 % (1 ciclo) 73% (ciclos múltiplos)	A regeneração do CAG é estudada e o fenômeno de adsorção é considerado.

a- [1]- Zhou *et al.*, (2006); [2]- Mohan *et al.*, (2007); [3]- Xu *et al.*, (2008); [4]- Weng *et al.*, (2008); [5]- Wu *et al.*, (2008); [6]- Wang *et al.*, (2009); [7]- Zhao *et al.*, (2010); [8]- Rao Neti *et al.*, 2011 ; [9]- Vecitis *et al.*,(2011) ; [10]- Zhu *et al.*, (2011); [11]- Li *et al.*, (2013); [12]- Li *et al.*, (2016) ; [13]- Bouaziz *et al.*, 2017. b- Poluente; c- condições operatórias. DDB- Diamante dopado com boro; CAG- Carvão ativado granulado; COT- Carbono orgânico total; CQO- Carência química de oxigênio; FCA- Fibras de carvão ativado; LE- Espaçamento entre elétrodos; LC- Espaçamento entre cátodos; m- Massa; Reg.- Regeneração; Rem.- Remoção; V-Volume.

As ilustrações de montagem experimental de cada artigo são adaptações das respectivas referências.

Na Tabela 4.1 pode constatar-se que o espaçamento entre elétrodos mais utilizado é entre 2,5 e 3 cm, havendo exceções, como em Wang *et al.*, (2006), em que o espaçamento é 50 cm.

As maiores eficiências de descoloração e de remoção de CQO observam-se em estudos que recorrem a voltagens elevadas, como 20 V, ou com densidades de corrente consideráveis, como 215-675 mA/cm². O único estudo (Vecitis *et al.*,2011) em que se obteve descoloração total com valores baixos de voltagem, 2V, operou a um caudal muito reduzido, 1,5 mL/min, proporcionado um tempo de residência elevado.

4.2 Adsorção de corantes em carvão ativado

No âmbito deste estudo interessa entender as bases do processo de adsorção do sistema carvão ativado granulado para tratar o azul de metileno.

A Tabela 4.2 resume todos os estudos encontrados na literatura relativos à adsorção do AM no CAG. A interação adsorvente-adsorvato deve-se ao facto deste corante ser catiónico e a maioria dos carvões comerciais serem carregados negativamente. Assim, mesmo com o pH natural da solução de AM, que é aproximadamente 6,6, o corante é adsorvido sem dificuldade pelo CAG.

Na Tabela 4.2 são apresentados alguns dos estudos de equilíbrio realizados para este sistema. Nestes foram utilizados carvões ativados comerciais, bem como carvões preparados a partir de resíduos vegetais, por exemplo casca de coco e de arroz.

De modo geral, a gama de concentrações de corante testada é de 10 a 500 mg/L, e a temperatura a que foram realizados os estudos foi na ordem dos 30°C. Nestes estudos, o método utilizado para a determinação das isotérmicas consiste em fixar a dose de carvão ativado utilizado e variar as concentrações de solução de AM. No entanto, existe outro método que consiste em fixar a concentração da solução e variar a dose de carvão. Ho *et al.* (2009) utilizaram os dois métodos, de modo a obter mais pontos experimentais numa maior gama da isotérmica.

Na maioria dos estudos apresentados, tanto para CAG de origem vegetal como comerciais, o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta aos resultados de equilíbrio. Este modelo assume que a adsorção é feita em monocamada à superfície do carvão que contém um número finito de sítios ativos. Estes sítios adsorvem uniformemente sem existir transmigração do adsorvato no plano da superfície. O modelo é representado matematicamente pela Eq. (4.1):

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (4.1)$$

onde q_e (mg/g) é a quantidade de AM adsorvido em equilíbrio, q_m (mg/g) é a quantidade máxima de AM adsorvida por unidade de massa de CAG, K_L (L/mg) é a constante de Langmuir, que está relacionada com a taxa de adsorção, e C_e (mg/L) é a concentração de equilíbrio do corante.

Tabela 4.2- Estudos de equilíbrio do sistema CAG/AM.

Artigo	Carvão ativado	Cond. adsorção	C ₀ sol. de AM	Cinética	Isotérmica
Kannan <i>et al.</i> , 2001	Comercial E.Merck Pó de bambu Casca de coco Casca e palha de arroz	T=30°C; dose CAG: 8-11,6g/L d _p : 90-250 µm V _{sol} = 50 mL t _{contacto} : 0,58 h	100-400 mg/L	1ª ordem com a difusão intra-partícula como um dos passos limitantes.	Langmuir
Vasanth Kumar <i>et al.</i> , 2006	Comercial E.Merck	T=32°C; dose : 0,01 g d _p : pó V _{sol} = 50 mL t _{contacto} : 48h	10-200 mg/L	-	Langmuir
Hameed <i>et al.</i> , 2007	Resíduos de bambu	T=30°C; dose: 0,20 g d _p : 150 µm V _{sol} = 200 mL t _{contacto} : 48h	100-500 mg/L	Pseudo 2ª ordem	Langmuir
Tan <i>et al.</i> , 2008	Casca de coco	T=30°C; dose: 0,10 g d _p : 200 µm V _{sol} = 100 mL t _{contacto} : 30h	50-500 mg/L	Pseudo 2ª ordem	Langmuir
Ho <i>et al.</i> , 2009	Acácia rubra	T=25°C; dose: 0,025-0,20 g ou 100 mg V _{sol} = 50 mL t _{contacto} : 2 h	50 mg/L ou 20-100 mg/L	-	Redlich-Peterson
Ahmed <i>et al.</i> , 2012	Resíduos agrícolas	T=30°C; dose: 0,02 g d _p : 250 µm V _{sol} = 40 mL t _{contacto} : 4,5h	50-450 mg/L	Pseudo 2ª ordem	Sips

5. Materiais e Métodos

5.1 Materiais

O carvão ativado granulado (CAG) utilizado nos ensaios é da gama Acticarbon, da marca comercial Chemviron e é de origem vegetal. A Tabela 5.1 resume algumas das suas propriedades de acordo com a ficha técnica.

Tabela 5.1- Características do CAG disponibilizadas pelo fornecedor.

Método de teste	Característica	Valor
AWWA B 600	Índice de iodo	1150 (min) mg/g
CEFIC 86	Índice de azul de metileno	14 (min) ml/0,1 g
ASTM D 2862	Dimensão de partículas*: > 4,75 mm , < 2,38 mm	5 (max) %

*Valor médio referente a 2 anos de produção.

O carvão é ativado em fornalhas de altas temperaturas, e a sua origem é no carvão betuminoso que é processado em fornos de baixas temperaturas.

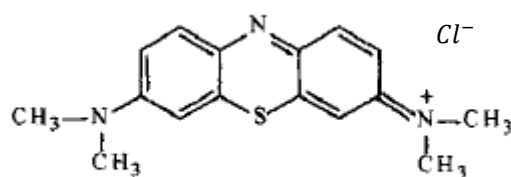


Figura 5.1- Estrutura molecular do azul de metileno adaptado de Donaldson *et al.*, 2002.

O azul de metileno (C.I. 52015 *for microscopy*) é um corante catiónico e tem como fórmula química C₁₆H₁₈ClN₃S sendo o seu peso molecular de 319,86 g/mol. Possui a forma ilustrada na Figura 5.1. Foi adquirido na VWR Chemicals, e tem pureza analítica.

5.2 Pré-tratamento do carvão ativado

O CAG utilizado nas experiências de EO3D foi pré-tratado. Assim, a massa necessária para preencher o reator até à altura dos elétrodos foi pesada, sendo cerca de 388 g.

Adicionou-se 1 L de água ao CAG, agitou-se e após 20 minutos de repouso a água foi removida. Este ciclo foi repetido três vezes.

De seguida, procedeu-se à saturação do CAG com uma solução de AM de concentração muito elevada, 7867 mg/L e com uma razão L/S de 0,01 L/g. Esta concentração foi definida a

partir do valor q_{\max} obtido através da avaliação da isotérmica do CAG (procedimento descrito na secção 5.3).

O CAG foi colocado num recipiente de 5 L juntamente com a solução de saturação. Este foi colocado num agitador orbital durante 24 h de forma a garantir que o sistema atingiu o equilíbrio.

Após a saturação, o CAG foi lavado novamente com água com um fluxo ascendente de 3,6 L/h para remover o AM retido nos poros, durante 5 h. No final foi determinado o teor de humidade. Para tal, três amostras de cerca de 2 g CAG foram colocadas na estufa a 105°C por 24 h. Consequentemente, foi possível determinar a massa de CAG em base seca (b.s.) utilizada nos ensaios de EO.

A humidade foi determinada pela Eq. (5.1):

$$H (\%) = \frac{m_{\text{CAG, inicial}} - m_{\text{CAG, final}}}{m_{\text{CAG, inicial}}} \times 100 \quad (5.1)$$

5.3 Estrutura do reator de eletro-oxidação 3D

O reator de EO 3D utilizado neste trabalho foi disponibilizado pela VentilaQUA S.A., tem um volume de 0,58 L e é constituído por eléctrodos de inox, colocados na vertical e em paralelo. Os eléctrodos têm a forma de placas e têm 2 perfurações como se mostra na Figura 5.2, de modo a promover a mistura do efluente e a evitar a formação de zonas mortas. Os ânodos e cátodos estão posicionados de forma alternada e, para equilibrar o seu desgaste, os polos são alternados ao longo do tempo.



Figura 5.2- Eléctrodos de inox.

A zona entre os eléctrodos foi preenchida com cerca de 388 g de CAG, até uma altura de aproximadamente 5,9 cm, uma vez que a célula só é preenchida com solução até esta altura.

Em todos os ensaios foi utilizada uma fonte de corrente contínua. A Figura 5.3 ilustra a montagem experimental.

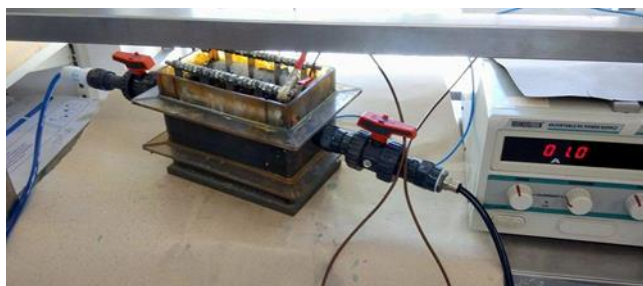


Figura 5.3- Montagem experimental.

5.4 Estudos de equilíbrio

Para os ensaios de equilíbrio foram preparados 24 frascos, com 12 razões de S/L (CAG/AM) diferentes, em duplicado. Optou-se pelo método de variar as dosagens de CAG e utilizar uma solução de AM de concentração fixa, 400 mg/L. As razões S/L utilizadas foram 1, 2, 5, 10, 12, 15, 18 e 20 g/L.

Adicionou-se a massa pré-definida de CAG, previamente lavado, em cada frasco, e de seguida 30 mL de solução.

Os frascos foram de seguida colocados num banho a 25°C com agitação a 100 rpm, durante 24 horas. Após o tempo de contacto definido as suspensões foram centrifugadas (centrífuga Model 2655 da Nahita) durante 10 min a 4000 rpm, de modo a obter um sobrenadante sem sólidos. O sobrenadante de cada amostra foi posteriormente analisado no espectrofotómetro UV-Vis T70 da PG Instruments, para determinar a concentração final da solução, de acordo com a curva de calibração previamente elaborada (Anexo A).

A partir das concentrações de equilíbrio construiu-se a isotérmica para o CAG, e concluiu-se que a isotérmica de Langmuir é aplicável neste caso. Deste modo, foi possível determinar a concentração máxima de azul de metileno que o CAG pode adsorver por unidade de massa, $q_{\text{máx}}$ (Anexo B).

5.5 Métodos analíticos

Espectrometria de absorção molecular no UV-Vis

As concentrações de azul de metileno foram determinadas com recurso a um espectrofotómetro UV-Vis T70 da PG Instruments. Esta técnica baseia-se na medição da luz

absorvida pelas moléculas aquando da excitação do estado fundamental para estados de energia superiores. A quantificação baseia-se na lei de Beer-Lambert:

$$A = a \times b \times c \quad (5.3)$$

Onde A é a absorvância, a é a constante de proporcionalidade, b é a espessura do meio percorrido pela luz (cm) e c é a concentração da espécie em amostra (mg/L).

A absorvância define-se como:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (5.4)$$

Onde I_0 e I são as intensidades da luz incidente e a que atravessa o percurso ótico.

A lei de Beer-Lambert só é válida se:

- Solução for diluída
- Índice de refração do meio não variar
- Comprimento de onda constante e radiação monocromática.

As medições foram feitas no comprimento de onda característico do AM, 664 nm. Em geral, foi necessário diluir as amostras a analisar devido à cor intensa deste composto, mesmo em concentrações mais baixas, como 50 mg/L.

A função utilizada no cálculo

$$A = K_1 \times C \times K_2 \quad (5.5)$$

Em que K_1 e K_2 correspondem a e b, respetivamente, da equação 5.3, e C é a concentração de AM.

As diluições das amostras resultantes dos ensaios de EO foram geralmente de (3:50), e as amostras do estudo de equilíbrio de (3:400).

As curvas de calibração foram feitas usando cinco ou seis soluções preparadas de concentração conhecida de 0,5-5 mg/L, havendo sempre uma avaliação do erro relativo da medição através da análise de uma solução de concentração conhecida, 3 mg/L. As soluções de calibração foram sempre ajustadas a nível da condutividade elétrica, à semelhança das amostras obtidas nos ensaios. O ajuste de condutividade elétrica foi obtido pela adição de cloreto de sódio de acordo com uma relação previamente estabelecida (Anexo C).

O branco utilizado em todas as medições foi água destilada e este também foi sempre ajustado de acordo com a condutividade elétrica das amostras.

Os procedimentos para preparar as retas de calibração estão descritos no Anexo A.

5.6 Métodos estatísticos

No presente trabalho recorreu-se ao software JMP, versão 13 da SAS System para Windows (Copyright © 2016 SAS Institute Inc.). Este permitiu elaborar um desenho de experiências com o objetivo de identificar quais os fatores, e possíveis interações existentes entre eles, são mais relevantes para o sistema. Para tal, optou-se por aplicar o método de ajuste dos mínimos quadrados. O programa permitiu ainda construir um modelo matemático que descreva o comportamento do reator de EO3D e proceder à sua validação.

Optou-se por fazer um desenho de experiências do tipo *Definitive screening*.

Este método de desenho de experiências foi desenvolvido por Bradley Jones e Christopher J. Nachtsheim, e tem como particularidade considerar três níveis de cada fator, sendo um deles o ponto central. Sendo assim, é apenas necessário introduzir os limites mínimo e máximo de cada fator (Tabela 5.2).

Este tipo de desenho permite estimar todos os efeitos quadráticos e não os confunde com as interações entre dois fatores, assim como não confunde os fatores principais com as interações entre eles.

Tabela 5.2- Dados fornecidos para construção do desenho de experiências.

Fatores	Limite mínimo	Valor central	Limite máximo
Q (L/h)	3,6	7,2	10,8
I (A)	0,5	1	1,5
λ (mS/cm)	1	2	3

Foram assim geradas 14 experiências que se encontram discriminadas na secção 6.2.

6. Análise e discussão de resultados

6.1 Ensaios preliminares

Antes de efetuar os ensaios de EO para testar o efeito de variáveis operatórias importantes, foram realizados alguns ensaios preliminares para perceber determinados aspetos técnicos e limites físicos do sistema. Ainda assim, algumas opções ao nível dos materiais e modo de operação do reator de EO utilizado neste trabalho, foram feitas tendo por base a experiência e conhecimento da empresa VentilAQUA.

De modo a avaliar o comportamento dinâmico da célula de EO, foram realizadas algumas experiências iniciais. Designadamente, foi considerado relevante determinar o tempo necessário para se poder considerar a operação como contínua e em estado estacionário. Para tal, foi alimentada uma solução de azul de metileno (AM) ao reator, com concentração inicial conhecida, e foram realizados três ensaios (EP-2D, EP1-3D, EP2-3D) nas condições de operação indicadas na Tabela 6.1. Antes de iniciar os ensaios EO3D, o carvão ativado granulado (CAG) foi saturado com azul de metileno, à semelhança da literatura (Xu *et al.*, 2008, Zhao *et al.*, 2010, Li *et al.*, 2013), de modo a minimizar o mais possível o mecanismo de adsorção. Assim, é possível garantir que os resultados se devem a reações eletroquímicas e não à adsorção do AM pelo CAG. A saturação foi feita de acordo com o procedimento indicado na secção 5.2, e tendo por base a isotérmica construída, que pode ser encontrada na Figura B.1 no Anexo B. De forma a garantir condições idênticas às utilizadas nos ensaios de EO, os estudos de equilíbrio foram realizados a 25°C e ao pH natural (6,6) da solução de AM utilizada.

Tabela 6.1- Condições operatórias nos ensaios preliminares (EP-2D, EP1-3D, EP2-3D).

	EP-2D	EP1-3D	EP2-3D*
m_{CAG} (g)	0	388	388
C₀ (mg/L)	50	50	50
I (A)	1	1	1
λ (mS/cm)	1 (aprox.)	1 (aprox.)	1 (aprox.)
Q (L/h)	7,2	3,6	3,6
τ (min)	6,04	6,32	6,32

*O ensaio EP2-3D foi feito sequencialmente ao EP1-3D, com 12 h de intervalo.

No ensaio EP-2D não foi colocado CAG no reator (configuração 2D) e foi usado como referência para os estudos de EO em 3D. Na prática, é importante determinar o tempo para atingir o estado estacionário e durante quanto tempo se mantém, de modo a garantir que nos ensaios seguintes as amostras sejam recolhidas nos tempos corretos. Assim, pode considerar-se que os resultados observados se devem à manipulação das variáveis operatórias e não à dinâmica intrínseca do sistema em estudo. A Figura 6.1 mostra a evolução da remoção ao longo dos primeiros 10 min do ensaio EP-2D, realizado nas condições referidas na Tabela 6.1. Os resultados mostram que, na configuração 2D, o sistema atinge o estado estacionário muito rapidamente, e ao fim de 2 min a remoção média de AM foi de apenas 17%. O desvio padrão observado ao longo de 10 min de operação foi, neste caso, cerca de 5%.

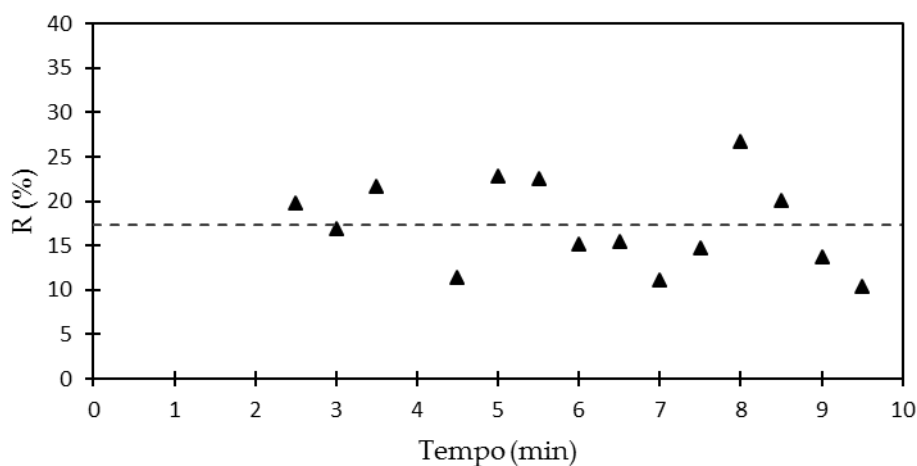


Figura 6.1- Percentagem de remoção de AM no ensaio EP-2D.

Os ensaios EP1-3D e EP2-3D foram realizados de modo sequencial, com CAG entre os elétrodos, tendo-se usado 388 g (base seca, humidade era de $5,27 \pm 0,12\%$) de carvão. A Figura 6.2-a) ilustra as remoções de AM ao longo de 420 min no ensaio EP1-3D, já a Figura 6.2-b) mostra os resultados no ensaio EP2-3D, ao longo de 120 min.

Nos ensaios 3D, a análise de resultados é mais complexa do que na configuração 2D. Observa-se um período inicial, de aproximadamente 1 h, em que a remoção é muito elevada, diminuindo contudo, de aproximadamente 100% para 80%. Esta elevada remoção inicial resulta do pré-tratamento do CAG, que foi previamente saturado com AM e lavado para remover o AM retido nos poros. Deste modo, esta elevada remoção inicial poderá dever-se à adsorção de AM pelo CAG por sítios ativos que foram libertados durante a lavagem do CAG.

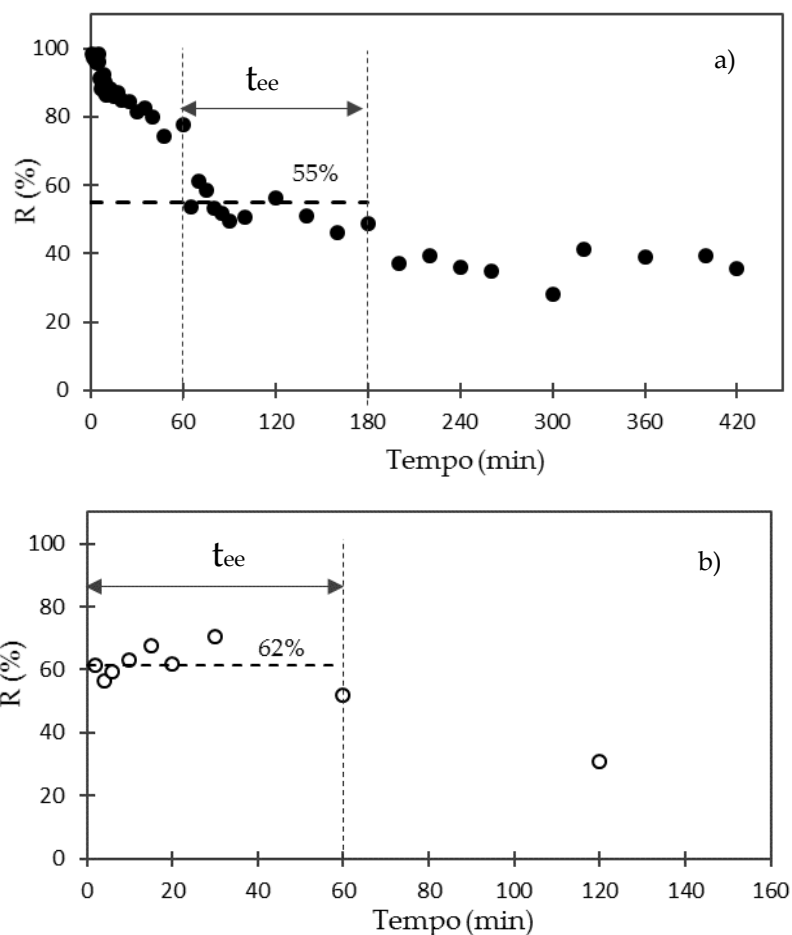


Figura 6.2- Percentagem de remoção de AM nos ensaios: a) EP1-3D; b) EP2-3D.

Estes resultados sugerem que após o período transiente de ajuste inicial, o estado estacionário é alcançado também ao fim de 60 min (t_{ee}). Contudo este estado pseudo-estacionário mantém-se no máximo até aos 180 min. Este facto deve-se a uma dinâmica inerente ao sistema associada ao desgaste dos ânodos. Na verdade, os ânodos estão envolvidos nas reações de oxidação, e por isso vão sendo consumidos ao longo do tempo de operação.

Após este tempo, considera-se que não devem ser realizados ensaios sem limpar o reator, pois não é possível garantir que a alteração observada na variável de saída seja apenas consequência de uma variável de entrada manipulada. No período de estado estacionário observa-se uma remoção média de $55 \pm 8\%$.

Após o ensaio EP1-3D com a duração de 420 min e o reator ser desligado durante 12 h, foi realizado um ensaio de menor duração, Figura 6.2-b nas condições de operação da Tabela 6.1, e o CAG foi o mesmo do ensaio EP1-3D. Os resultados mostram que a zona de operação estacionária será no máximo de 60 min. Uma vez que no ensaio EP2-3D a remoção é cerca de 60% nos primeiros 60 min e depois há tendência para diminuir. Assim, confirma-se que no

EP1-3D, devido à lavagem prévia do CAG, a adsorção de AM por sítios ativos livres na primeira hora de operação contribuiu significativamente para a remoção de AM. Na Figura 6.2-b verifica-se que após 60 min de operação, os valores de remoção diminuem, confirmando que o sistema tem uma dinâmica intrínseca que não é possível controlar exteriormente.

Constata-se ainda que a remoção média em EP2-3D é cerca de 7% superior à do primeiro (Figura 6.2-b). Assim, verifica-se que o sistema é muito sensível e pouco reproduzível. Nas mesmas condições operatórias, ensaios realizados em momentos distintos apresentam ligeiras diferenças nos resultados.

Como referido anteriormente, existe desgaste dos ânodos ao longo da operação do reator 3D, e este traduz-se na libertação de partículas do eléctrodo que podem depositar-se no CAG e aumentar a resistência eléctrica. Para avaliar este efeito, foi registada a voltagem do sistema ao longo do tempo de operação, tal como mostra a Figura 6.3. Sendo o sistema eletroquímico, obedece à lei de Ohm ($V = R \times I$), ou seja, a voltagem V está relacionada com a resistência eléctrica R e a intensidade da corrente I .

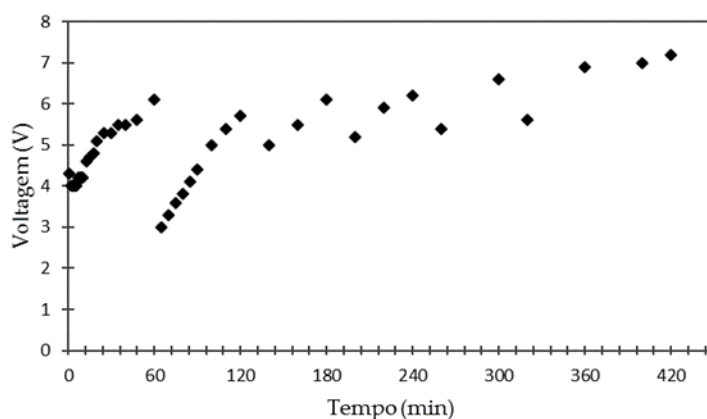


Figura 6.3- Evolução da voltagem ao longo do tempo no ensaio EP1-3D.

Assim, se a intensidade for mantida constante (1 A) ao longo do tempo nos ensaios, qualquer variação da voltagem resulta da variação da resistência eléctrica do meio.

Durante o ensaio EP1-3D mantendo $I = 1$ A, observou-se que a voltagem aumentou periodicamente, o que confirma um aumento da resistência eléctrica. As descontinuidades na voltagem observadas na Figura 6.3, resultam da troca de posição dos polos dos eléctrodos (placas de inox) de modo a garantir um desgaste uniforme de todos os eléctrodos.

Uma possível justificação para a variação de voltagem durante os períodos de 60 min, é o facto de que os ânodos são consumidos e os seus vestígios ficam depositados no CAG. Desta

forma, há diminuição da área de reação pois o CAG fica obstruído, conduzindo a uma maior resistência do meio e, conseqüentemente, à diminuição da remoção do poluente (AM). Na verdade, tratando-se de elétrodos de inox, podem ocorrer dois mecanismos distintos no reator: eletro-oxidação e eletro-coagulação. Neste último ocorre a formação de lamas férricas devido ao desgaste dos ânodos. Esta coexistência de mecanismos também já foi verificada por Zhao *et al.*, (2010), onde a oxidação foi considerada o mecanismo mais significativo.

Estes ensaios preliminares (EP1-3D e EP2-3D) permitiram concluir que a análise de resultados subsequentes deve ser feita com alguma reserva, pois o sistema é sensível a variáveis do sistema não controladas externamente.

Uma vez definido o tempo para atingir o estado estacionário, realizaram-se três conjuntos de ensaios preliminares (CP1-3D, CP2-3D e CP3-3D) de EO com CAG (EO3D). Em cada um destes conjuntos fixou-se a condutividade elétrica do efluente (1, 2 e 4 mS/cm) e foram testados quatro níveis de caudal e três níveis de intensidade, tal como se resume na Tabela 6.2. Estes conjuntos de ensaios tiveram por objetivo avaliar a resposta do sistema, numa dada gama operatória das três variáveis indicadas. Tendo em conta o tempo limitado para desenvolver o presente trabalho, estudaram-se três das possíveis variáveis que influenciam a resposta do sistema. A seleção destas variáveis teve por base conhecimento prévio da empresa e a literatura (Zhang *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2013; Zou *et al.*, 2017).

Tabela 6.2- Condições operatórias nos conjuntos de ensaios CP1-3D, CP2-3D 3 CP3-3D.

Variáveis	CP1-3D	CP2-3D	CP3-3D
λ^a (mS/cm)	1 (aprox.)	2 (aprox.)	4 (aprox.)
Q ^b (L/h)	3,6;7,2;10,8;14,4	3,6;7,2;10,8;14,4	3,6;7,2;10,8;14,4
I ^c (A)	0,5;1,0;1,5	0,5;1,0;1,5	0,5;1,0;1,5

^a λ - Condutividade elétrica.

^b Os caudais testados correspondem, respetivamente, a tempos de residência: 6,32; 3,13; 2,01; 1,53 min.

^c A intensidade, I, está relacionada com a voltagem de acordo com a lei de Ohm: $V = R \times I$.

Na Figura 6.4 estão resumidos os resultados obtidos nos ensaios CP1-3D, CP2-3D e CP3-3D, relativos à remoção da AM em função do caudal, para as três intensidades testadas. As Figuras 6.4-a, 6.4-b e 6.4-c são relativas a três valores de condutividade distintos: 1, 2 e 4 mS/cm, respetivamente.

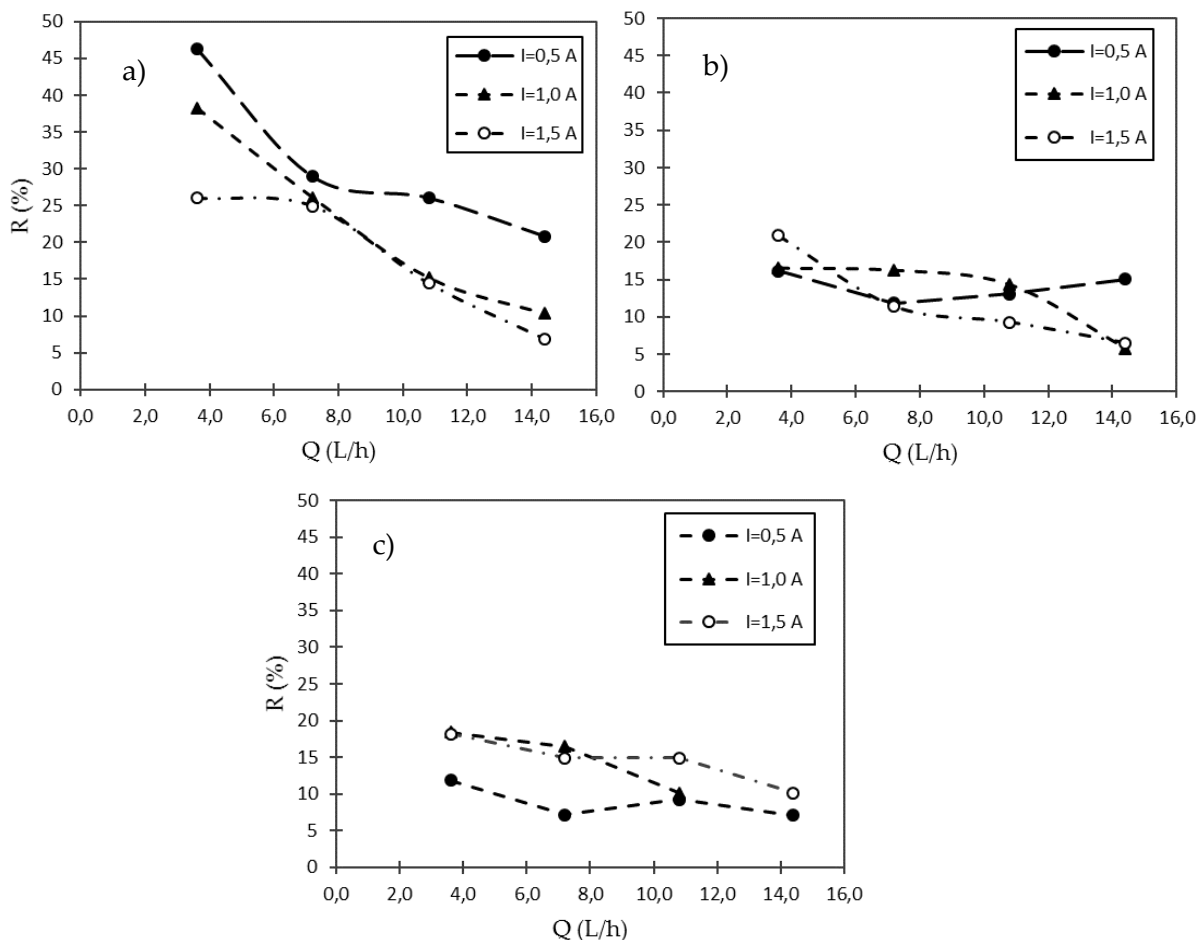


Figura 6.4- Percentagem de remoção de AM em função do caudal, para três intensidades testadas e condutividades: a) 1 mS/cm; b) 2 mS/cm; c) 4 mS/cm.

Os resultados mostram que, o aumento da condutividade elétrica não aumenta a remoção de AM, ou seja, valores superiores a 1 mS/cm não promovem a remoção de AM. De facto, acima de um dado valor de condutividade, a resistividade elétrica no meio das partículas de CAG pode aumentar uma vez que estas polarizam e assumem simultaneamente, a função de cátodo e ânodo, e por isso a remoção não aumenta (Zhang *et al.*, 2013).

A Figura 6.4-a mostra que a remoção de AM tende a ser maior para intensidades e caudais mais baixos. Uma vez que a remoção aumenta com a diminuição do caudal, infere-se que tempos de residência mais longos favorecem o processo. Contudo, na Figura 6.4-b e Figura 6.4-c observa-se que, apesar de as remoções serem maiores para caudais mais pequenos, o aumento de intensidade pode melhorar a remoção. O expectável seria, além da remoção ser favorecida por tempos de residência superiores, também aumentar com intensidades elevadas. Os resultados obtidos nestes ensaios mostram ser de interesse aprofundar estes estudos.

6.2 Estudos de eletro-oxidação

Os ensaios de EO3D analisados neste capítulo foram realizados no reator descrito na Figura 5.3, utilizando CAG previamente saturado. Numa primeira fase, elaborou-se um conjunto de ensaios de modo a confirmar algumas tendências do sistema, em termos de variáveis operatórias, e numa segunda, desenvolveu-se um modelo matemático que explique o comportamento observado para o sistema em análise. O modelo obtido foi validado em experiências adicionais.

6.2.1 Desenho de experiências

As informações obtidas a partir dos ensaios analisados na secção anterior foram o ponto de partida para a construção do desenho de experiências (DOE). As experiências foram programadas com base no software de estatística JMP®, recorrendo ao *Definitive screening*.

O DOE foi elaborado com o intuito de avaliar três fatores (caudal, intensidade de corrente e condutividade elétrica), na resposta do sistema (R (%)).

O método *Definitive screening* (MDS) apresenta diversas vantagens em relação aos desenhos tradicionais (por exemplo o *full-factorial*). Tendo em conta que neste trabalho os fatores testados são contínuos, o MDS permite avaliar as interações possíveis entre dois fatores sem as confundir, e avaliar a presença de efeitos quadráticos sem os confundir com os efeitos principais. Possibilita ainda identificar efeitos não lineares, devido a testar três níveis de cada fator, sem requerer um número elevado de experiências. A Tabela 6.3 mostra o valor dos fatores (Q, λ e I) e a resposta (R (%)) do processo de EO3D nos 14 ensaios realizados. O valor do tempo de residência foi também incluído, por ser um parâmetro operativo relevante e de fácil interpretação.

Tabela 6.3-Ensaio obtidos pelo DOE para testar o efeito de três fatores (Q, λ e I) na resposta do sistema (R(%)).

Ensaio	Q (L/h)	τ (min)	λ (mS/cm)	I (A)	R (%)
1	7,2	3,13	2	1,0	25,15
2	10,8	2,01	2	1,5	18,20
3	3,6	6,32	2	1,5	48,00
4	7,2	3,13	3	0,5	20,53
5	7,2	3,13	1	1,5	30,16
6	10,8	2,01	1	0,5	9,51
7	3,6	6,32	1	1,5	53,62
8	3,6	6,32	3	1,0	39,42
9	10,8	2,01	3	0,5	12,60
10	10,8	2,01	1	1,0	10,01
11	10,8	2,01	3	1,5	29,27
12	3,6	6,32	1	0,5	38,85
13	3,6	6,32	2	0,5	27,51
14	7,2	3,13	2	1,0	17,51

Os resultados obtidos foram introduzidos na plataforma estatística JMP e aplicou-se o método de ajuste dos mínimos quadrados padrão. Este aplica métodos de regressão, análises de variância e ainda perfil de superfícies, de modo a avaliar os resultados obtidos. No modelo de regressão desenvolvido, foram tidos em conta os efeitos principais, as interações entre os fatores e os efeitos quadráticos.

As variáveis de maior significância para o sistema podem ser identificadas a partir do diagrama de Pareto apresentado na Figura 6.5, onde para cada efeito é indicado o respetivo valor de prova (p-value).

Para análise dos resultados foi assumido um nível de significância de 95%, ou seja, o valor de prova deve ser inferior a 0,05 (menor que 5%) para que um efeito seja considerado relevante. A Figura 6.5 mostra que os efeitos relevantes são apenas o caudal (Q) e a intensidade da corrente (I). Assim, tal como já se antevia na secção anterior a condutividade não é relevante na gama considerada. Ainda assim, a interação condutividade-caudal, ainda apresenta um valor de prova de 0,051, ou seja, ainda pode ter alguma importância na eficiência de remoção. O quarto efeito mais relevante é o quadrado da condutividade ($\lambda.\lambda$)

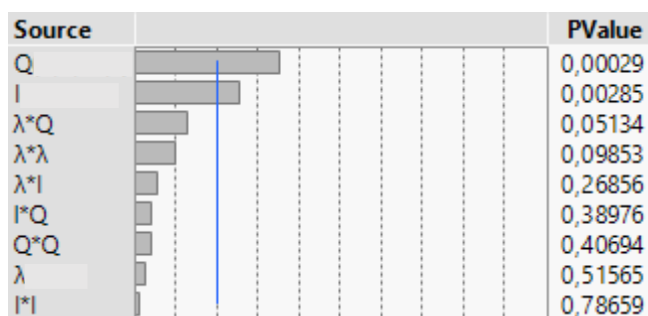


Figura 6.5- Diagrama de Pareto relativo aos resultados do DOE.

De modo a visualmente avaliar o impacto de cada efeito na resposta (a remoção) foi elaborada a Figura 6.6. Nesta figura estão representados efeitos para os três fatores principais, sendo que os mais significativos são o caudal e a intensidade. O efeito da condutividade na remoção foi representado na Figura 6.6-c, sendo evidente que o efeito é diminuto em R(%)

A Figura 6.6 é contruída representando as observações considerando a hipótese de o efeito avaliado no gráfico não estar incluído no modelo, e este ser constituído apenas pelas restantes variáveis. Assim, o gráfico respeitante ao caudal apresenta as observações considerando o modelo sem a contribuição do caudal por si só.

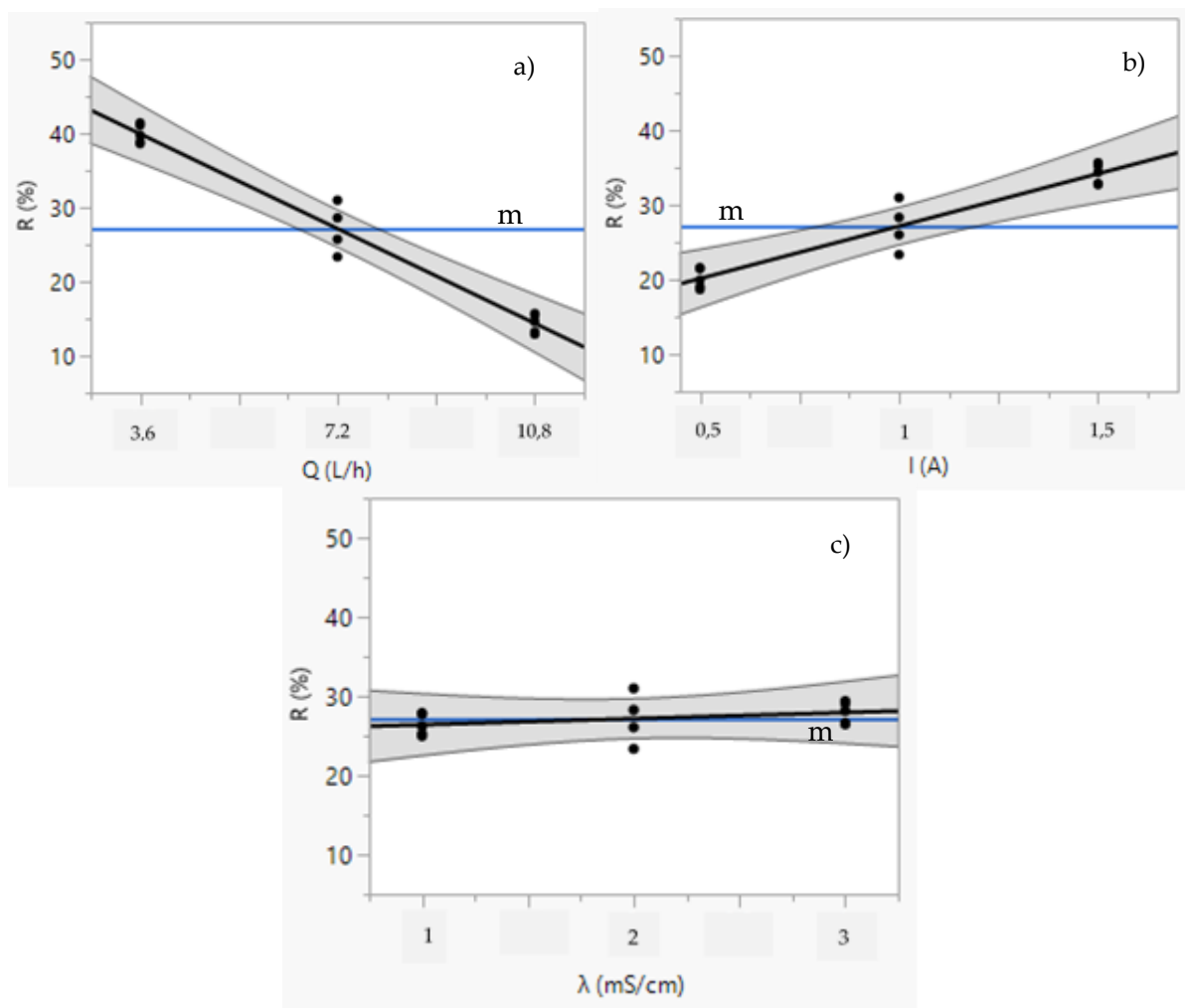


Figura 6.6- Eficiência de remoção em função do: a) caudal; b) intensidade de corrente; c) condutividade.

O intervalo de confiança está representado pela zona sombreada a cinzento e a linha de ajuste a preto. Nos casos do caudal e intensidade de corrente (Figuras 6.6-a e 6.6-b) com significância estatística (valor de prova inferior a 0,05), verifica-se que a linha horizontal *m* cruza o intervalo de confiança de ajuste. A linha *m* indica a média da eficiência de remoção e representa a hipótese de o efeito analisado não estar linearmente relacionado com a eficiência de remoção. Outra forma de ver a importância do efeito é através do declive da linha de ajuste. Se este for não nulo, o efeito pode contribuir para explicar a variabilidade da resposta. Quanto maior for o declive, maior é a relevância deste efeito. A Figura 6.6-a mostra que o efeito do Q em R (%) é negativo, ou seja, maior caudal significa menor remoção. Pelo contrário, a Figura 6.6-b mostra que o efeito de I em R (%) é positivo.

Após identificar quais os efeitos mais importantes no sistema, analisou-se o modelo matemático obtido pela regressão linear múltipla e o seu ajuste aos dados experimentais. Uma vez que as variáveis estudadas são todas contínuas, foi utilizado o método dos mínimos

quadrados padrão para desenvolver o modelo de regressão completo, indicado pela Eq (6.1). Os termos X_i ($i=1,2,3$) são explicitados na Tabela 6.4.

$$R (\%) = 21,33 + 0,767 X_1 + 7,025 X_2 - 12,781 X_3 + X_1 (X_1 5,2165) + X_1 (X_2 1,9055) + X_1 (X_3 4,083) + X_2 (X_2 0,704) + X_2 (X_3 (-1,4305)) + X_3 (X_3 2,2515) \quad (6.1)$$

Tabela 6.4- Definição das variáveis X_i ($i=1, 2, 3$).

Nome	Variável
X_1	$\lambda - 2$
X_2	$\frac{I - 1}{0,5}$
X_3	$\frac{Q - 7,2}{3,6}$

O modelo de regressão completo Eq. (6.1) apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, como é observável no diagrama de paridade da Figura 6.7.

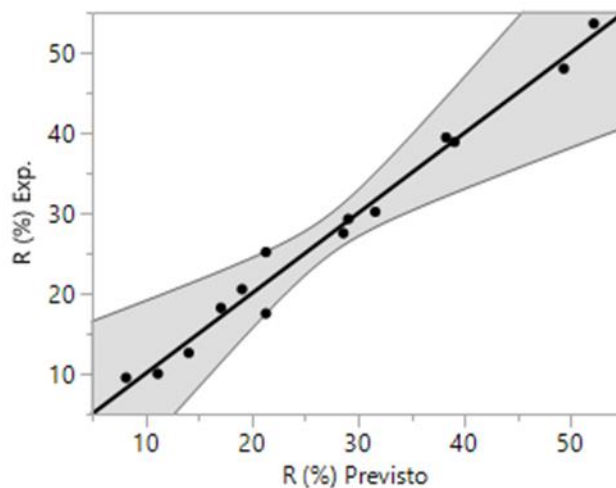


Figura 6.7- Diagrama de paridade da eficiência de remoção de AM observada em função da eficiência de remoção prevista pelo modelo.

Na Tabela 6.5 são apresentados parâmetros estatísticas que permitem avaliar a qualidade de ajuste do modelo. O coeficiente de determinação (R^2) é 0,98, o que é bastante satisfatório, uma vez que se trata de um sistema pouco reprodutível e com elevada sensibilidade. Neste caso pode concluir-se que o modelo explica 98% da variação existente na resposta devido às variáveis consideradas (Q , λ e I) e todas as suas interações. Outro parâmetro importante é o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}), que é neste caso 0,93. Este parâmetro é sempre inferior a R^2 pois penaliza a introdução de termos adicionais no modelo face à regressão linear

simples, evita o “overfitting” e a utilização de regressores com pouco potencial explicativo da variabilidade da resposta. Deve notar-se que a introdução de novas variáveis no modelo, tende a melhorar o R^2 , mesmo se estas não explicarem a variabilidade.

Tabela 6.5- Resumo de parâmetros estatísticos sobre o ajuste do modelo completo (Eq. (6.1)).

Parâmetros	Resultados
R^2	0,98125
R^2_{adj}	0,93907
RMSE	3,40533
R (%) média	27,167

A qualidade do ajuste do modelo, pode ser também avaliado pela análise de variância e do teste F no contexto da regressão.

A análise de variância (Tabela D.1 no Anexo D) mostra que o p-value é 0,0042 e por isso confirma que o modelo explica a variação existente na resposta. O teste F avalia a qualidade de ajuste do modelo, dado que este considera que a hipótese nula é que o modelo apresenta um bom ajuste aos dados, neste caso o valor de prova se for inferior a 0,05 rejeita esta hipótese. O valor do teste F é de 0,89 e por isso não rejeita a hipótese de o modelo se ajustar satisfatoriamente aos dados experimentais.

Por último, outro parâmetro estatístico que é útil analisar é o VIF (Variance Inflation Factor), que permite detetar a presença de colinearidade entre as variáveis. Se for possível prever linearmente uma variável do modelo a partir das restantes, então o modelo não permite conhecer o impacto dessa variável na resposta e pode existir redundâncias na explicação da variabilidade da resposta. Uma vez que o VIF para todas as variáveis é inferior a 5 (são entre 1 e 1,5), verifica-se que não existe colinearidade entre as variáveis do modelo.

Uma vez avaliada a qualidade do modelo e identificadas as variáveis com maior significado no sistema, elaboraram-se as superfícies de resposta para as três variáveis testadas. Estes permitem observar de que modo evolui a remoção consoante a combinação entre as variáveis.

Na Figura 6.8 é apresentado o perfil tridimensional referente às variáveis com maior significado, o caudal e a intensidade da corrente.

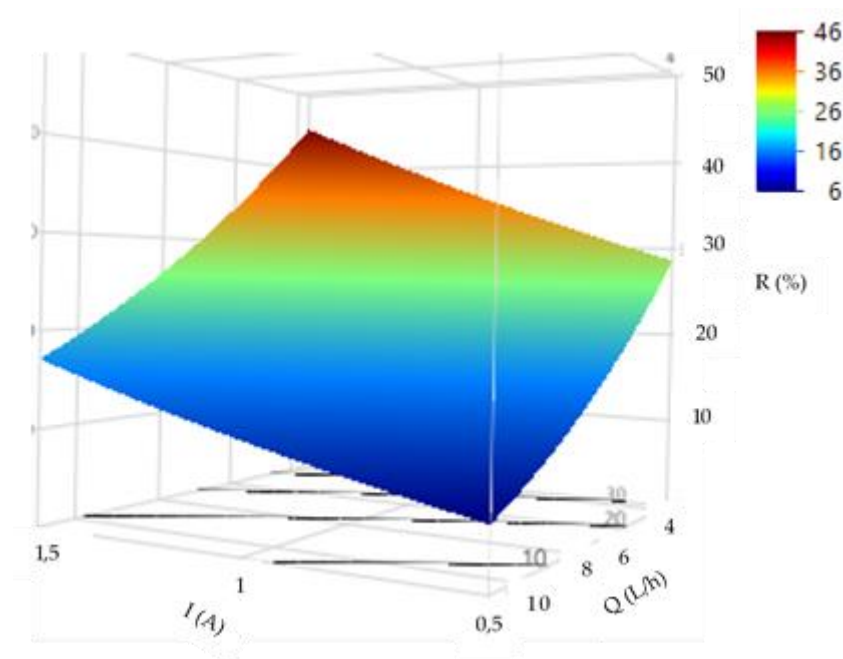


Figura 6.8- Superfície de resposta da percentagem de remoção em função do caudal e da intensidade.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 6.8, a melhor eficiência de remoção (53%) é obtida para o menor caudal, 3,6 L/h, e para a maior intensidade de corrente, 1,5 A. Desta forma, pode concluir-se que maiores tempos de residência promovem a remoção de AM e existe a possibilidade de que diminuindo o caudal e aumentando a intensidade, a eficiência de remoção possa aumentar.

Na Figura 6.9 são apresentados os dois perfis tridimensionais com a remoção em função das combinações entre a condutividade e a intensidade e caudal.

A Figura 6.9-a mostra que a eficiência de remoção é promovida por condutividades baixas, de 1 mS/cm, e caudais baixos. No entanto, a Figura 6.9-b sugere que condutividades elevadas, de 3 mS/cm, favorecem a remoção juntamente com intensidades elevadas. Comparando estas duas, verifica-se que a maior eficiência de remoção é nas condições da Figura 6.9-a, ou seja, condutividades baixas aparentam ser mais vantajosas.

Com o objetivo de otimizar o processo e validar o modelo obtido, procedeu-se à realização de 6 ensaios que são analisados na secção seguinte.

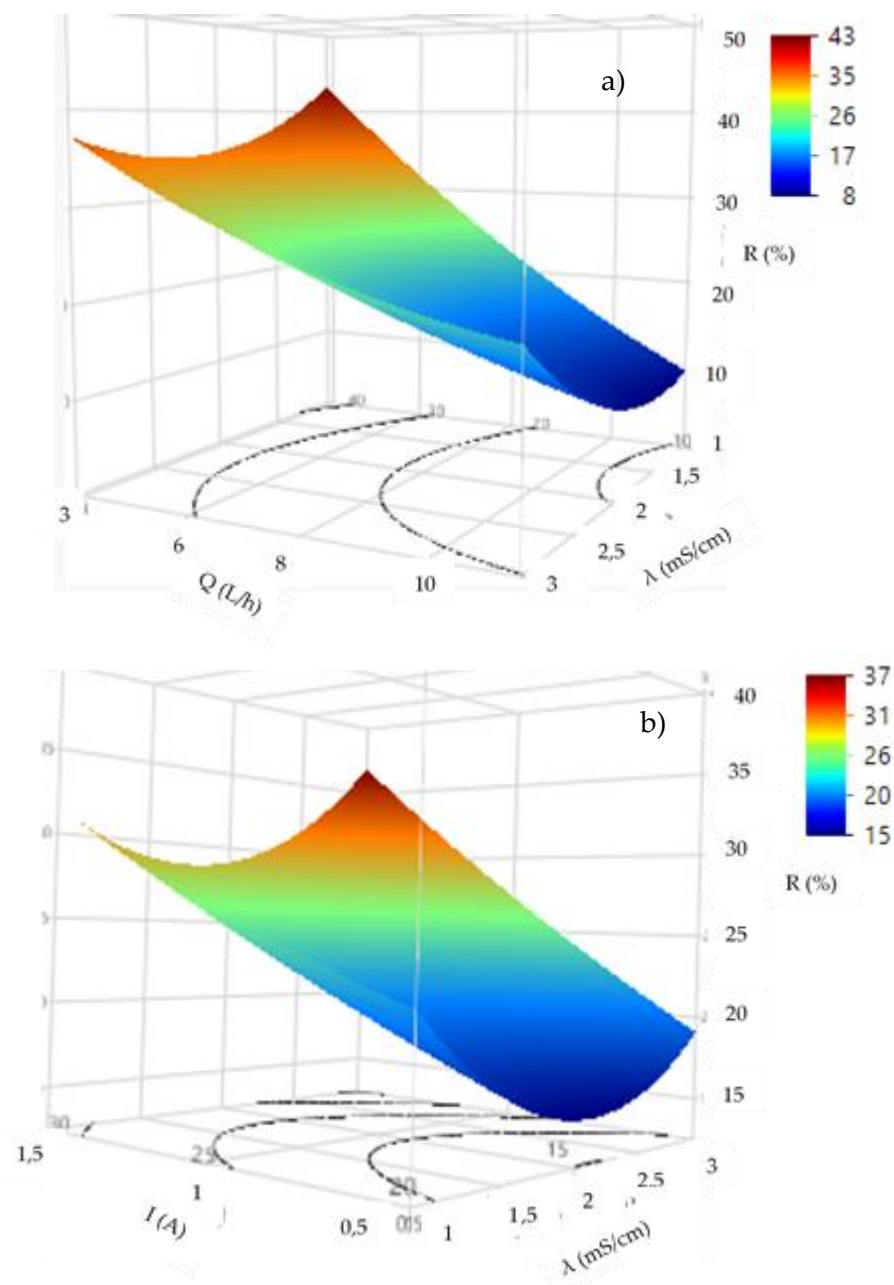


Figura 6.9- Superfícies de resposta da percentagem de remoção em função: a) do caudal e condutividade; b) da condutividade e intensidade.

6.2.2 Validação do modelo matemático

Uma vez contruído o modelo que descreve o comportamento do sistema de EO3D, é necessário proceder à sua validação. Assim, foram realizados seis novos ensaios, dentro da gama de operação testada no DOE, mas com combinações de valores das variáveis não incluídas no modelo.

As condições operatórias e os resultados dos ensaios estão compilados no Tabela 6.6.

Tabela 6.6- Ensaios de validação do modelo matemático.

Ensaio	Q (L/h)	τ (min)	λ (mS/cm)	I (A)	R (%)
1	3,6	6,32	2	1,5	38,68
2	3,6	6,32	3	0,5	30,92
3	7,2	3,13	2	0,5	16,24
4	3,6	6,32	2	1	40,71
5	7,2	3,13	2	1	24,55
6	10,8	2,01	2	0,5	2,04

Procedeu-se à validação do modelo analisado na secção anterior, e que é descrito pela expressão da Eq. (6.1), e a Tabela 6.7 mostra os resultados da validação. Verifica-se que o R^2 referente aos ensaios de validação diminui para 0,90, face ao anterior valor de 0,98. Contudo, devido à sensibilidade e à dinâmica intrínseca do sistema, considerou-se aceitável este valor para os dados de validação. Posto isto, o modelo descrito na Eq.6.1 constitui uma proposta aceitável para descrever o comportamento do sistema estudado.

A qualidade da validação do modelo, pode ser avaliada pelo parâmetro RASE, que é a raiz quadrada da média do erro de previsão (Eq. (6.2)).

$$RASE = \frac{\sqrt{SSE}}{\text{nr de observações}} \quad (6.2)$$

Tabela 6.7- Análise da validação do modelo matemático completo (Eq. (6.1)).

Dados	R^2	RASE	Nr observações
DOE	0,9813	1,8202	14
Validação	0,9086	4,0400	6

Uma vez que o parâmetro RASE depende do SSE, e este último deve ser o menor possível, pretende-se que o RASE seja também o menor possível. A Tabela 6.7 mostra que o RASE é maior para o conjunto de ensaios de validação do que para o conjunto de ensaios do desenho de experiências, indicando que o modelo apresenta alguma dificuldade de previsão.

Tendo em conta que o modelo da Eq. (6.1) inclui 10 termos, e dado que inclui alguns efeitos que não são estatisticamente significativos para o sistema, considera-se relevante testar modelos mais simples tal como indicado na E. (6.3), que contém apenas os efeitos significativos (I e Q).

$$R (\%) = 27,167 + 7,025 X_2 - 12,781 X_3 \quad (6.3)$$

A Figura 6.10 mostra o diagrama de paridade das eficiências de remoção. Este modelo simplificado apresenta um coeficiente de determinação de 0,86, passando a explicar 86% da variabilidade da resposta (Tabela 6.8).

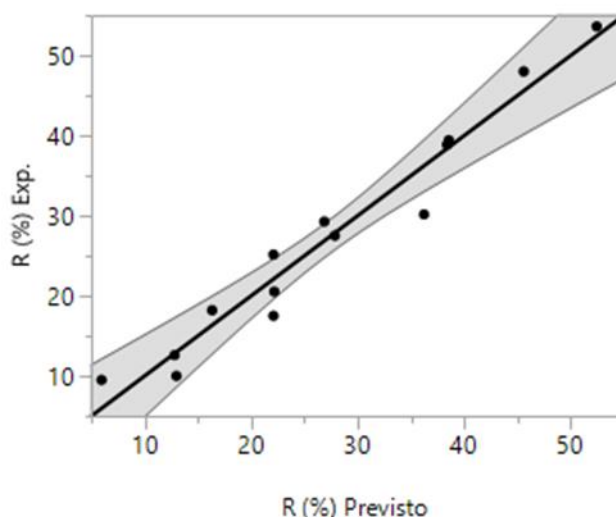


Figura 6.10- Diagrama de paridade da eficiência de remoção observada em função da eficiência de remoção prevista pelo modelo Eq. (6.3).

Tabela 6.8- Resumo de parâmetros estatísticos sobre o ajuste do modelo simplificado (Eq. (6.3)).

Parâmetros	Resultados
R^2	0,85976
R^2_{adj}	0,83426
RMSE	5,61628
R (%) média	27,167

Verifica-se na Figura 6.10, que existem alguns pontos que não estão incluídos no intervalo de confiança de ajuste. Além do coeficiente de determinação, a análise de variância (Tabela D.2) mostra que este modelo explica uma elevada quantidade de variabilidade da resposta (valor de prova inferior a 0,0001). O valor de prova é muito baixo pois apenas são incluídos no modelo os dois efeitos mais significativos. Além destes parâmetros, o R^2_{adj} neste caso também é menor que no modelo anterior, 0,83, indicando que apenas incluindo preditores referentes às variáveis mais significativas, se perde explicação da variabilidade da resposta.

A validação deste modelo é ligeiramente menos satisfatória que no primeiro caso. Na Tabela 6.9 observa-se que o R^2 para os dados de validação é superior ao do modelo obtido pelo

desenho de experiências, 0,88, e o RASE é semelhante ao do modelo anterior e ao do modelo simplificado.

Tabela 6.9-Resultados da validação do modelo simplificado (Eq. (6.3)).

Dados	R ²	RASE	Nr observações
DOE	0,8598	4,9783	14
Validação	0,8845	4,5417	6

Face a estes resultados, construiu-se um terceiro modelo, que inclui os quatro efeitos mais significativos, indicado na Eq. (6.4). A Figura 6.11 mostra o ajuste deste modelo aos dados experimentais.

$$R(\%) = 22,093 + 7,025 X_2 - 12,781 X_3 + X_1 (7,105 X_1) + X_1 (3,425 X_3) \quad (6.4)$$

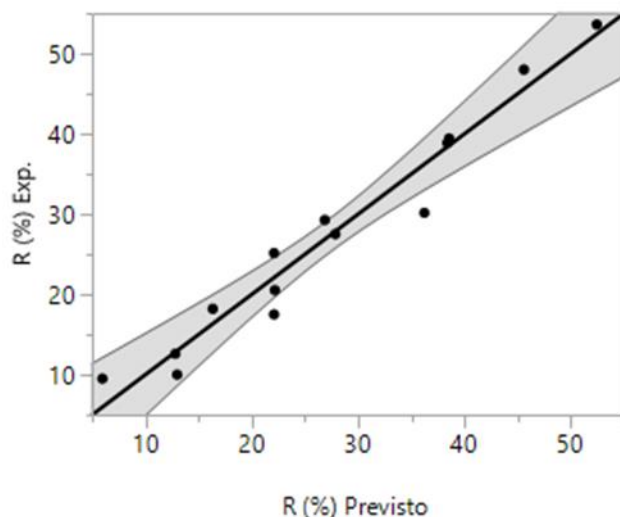


Figura 6.11- Diagrama de paridade da eficiência de remoção observada em função da eficiência de remoção prevista pelo modelo intermédio.

Como se observa na Tabela 6.10, o coeficiente de determinação deste modelo é de 0,96, bastante próximo do modelo completo, explicando 96% da variabilidade da resposta.

O coeficiente de determinação ajustado é de 0,94, idêntico ao do modelo completo (Eq. (6.1)). Os VIF são todos iguais a 1, eliminando a possibilidade de colinearidade.

Tabela 6.10-Resumo de parâmetros estatísticos sobre o ajuste do modelo intermédio (Eq. (6.4)).

Parâmetros	Resultados
R ²	0,95598
R ² _{adj}	0,93641
RMSE	3,4787
R (%) média	27,167

O valor de prova obtido na análise de variância (Tabela D.3 do Anexo D) é idêntico ao obtido com o modelo simplificado (Eq. (6.4)), mostrando que é possível obter um modelo adequado e ainda assim, relativamente simples.

Na Tabela 6.11 constata-se que o R² do conjunto de ensaios de validação é de 0,95, próximo do coeficiente do modelo obtido pelo conjunto de ensaios do desenho de experiências. Os valores de RASE também são próximos, indicando que o modelo ajusta-se a ambos conjuntos de dados.

Tabela 6.11- Resultados da validação do modelo intermédio (Eq. (6.4)).

Dados	R²	RASE	Nr observações
DOE	0,9560	2,7892	14
Validação	0,9512	2,9515	6

Confrontando o ajuste dos três modelos propostos, o modelo completo é o que apresenta o melhor ajuste, sendo corroborado pelo valor de prova da análise de variância, que é o mais elevado dos três modelos.

O modelo mais simples aparenta ser o pior dos três, sendo que é apenas superior ao completo em explicar uma quantidade significativa da variabilidade da resposta.

Tabela 6.12- Compilação dos parâmetros estatísticos dos três modelos propostos.

Parâmetro	Modelo completo [Eq.(6.1)]	Modelo simplificado [Eq. (6.3)]	Modelo intermédio [Eq. (6.4)]
R ²	0,98	0,86	0,96
R ² _{adj}	0,94	0,83	0,94
Teste F	0,89	0,60	0,87
R ² validação	0,90	0,88	0,95

Globalmente, considerando a Tabela 6.12 conclui-se que o modelo que melhor faz o equilíbrio entre simplificado e capacidade de previsão é o representado pela Eq. (6.4). Recomenda-se este para utilização em estudo futuro.

6.3 Testes de otimização

Uma vez selecionado o melhor modelo, foram realizados seis ensaios adicionais, em que foram testados caudais mais baixos, de modo a avaliar se um maior tempo de residência conduz a uma maior remoção, de forma a verificar as hipóteses retiradas da Figura 6.8.

Apesar dos perfis de resposta analisados sugerirem que se obtêm maiores remoções para uma intensidade superior ao limite máximo testado (1,5 A), tendo em conta que se está a estudar esta técnica para aplicação a nível industrial, utilizar valores de intensidade superiores iria incorrer em maiores custos de energia. Além disto, de acordo com a experiência da empresa, este valor de intensidade já é considerável.

Considerando que, nos novos ensaios se utilizaram valores de intensidade de 1 e 1,5 A e fixou-se o valor de condutividade a 1 mS/cm, dado que esta não é uma variável significativa para o processo e este valor é típico em efluentes industriais. Os caudais testados foram agora 1,2, 2,4 e 3,6 L/h. A Tabela 6.13 indica o tempo de residência correspondente a cada caudal testado, e a Figura 6.12 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 6.13- Condições testadas nos ensaios de otimização.

Ensaio	Q(L/h)	τ (min)	I (A)	R (%)
1	1,2	18,05	1,5	54,75
2	2,4	9,45	1	54,07
3	3,6	6,32	1,5	41,37
4	2,4	9,45	1	48,78
5	1,2	18,05	1	29,76
6	2,4	9,45	1,5	67,09
7	3,6	6,32	1	52,82

Nos ensaios operados em contínuo, verifica-se na Figura 6.12, que a eficiência de remoção exibe um ótimo de remoção de 67%, dentro da gama testada, para um caudal de 2,4 L/h e uma intensidade de 1,5 A.

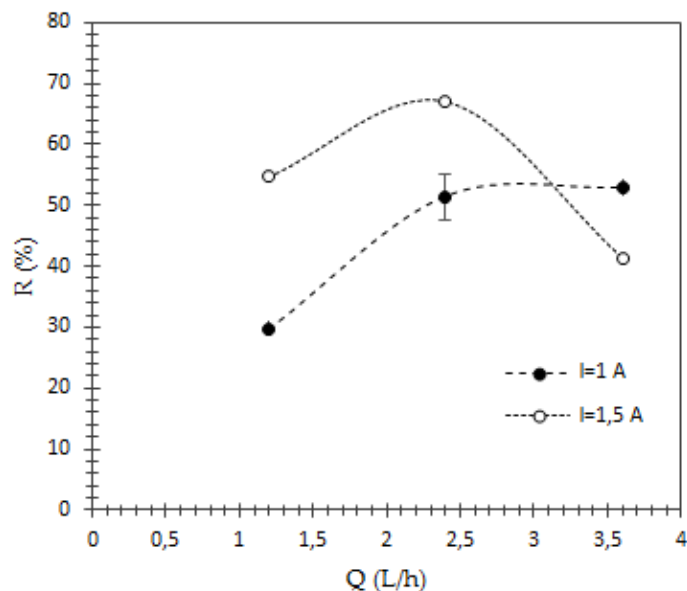


Figura 6.12- Resultados obtidos nos ensaios de otimização.

Os resultados destes ensaios suportam a conclusão retirada na secção 6.2.1. No entanto, também é possível verificar que para o caudal inferior a 2,4 L/h ($\tau = 9,45$ min), a eficiência de remoção não aumenta, mesmo para uma intensidade de 1,5 A. Tal sugere que, abaixo de um dado valor de caudal (ou acima de um determinado tempo de residência), não existe ganho na remoção de AM. Existe a possibilidade, para intensidades superiores a 1,5 A, de obter maiores remoções, mas essa opção não foi explorada pelas razões anteriormente indicadas.

Nesta sequência, realizou-se um ensaio em regime descontínuo de modo a avaliar o efeito do tempo de residência poder ser muito longo. Os resultados estão na Tabela 6.14.

Tabela 6.14- Condições e resultados do ensaio descontínuo.

Ensaio	I (A)	λ (mS/cm)	V (L)	τ (min)	R (%)
Descontínuo	1	1	0,38	15	98,2

No caso do ensaio em descontínuo, constata-se pela Tabela 6.14, que a remoção é quase total (98%) ao fim de 15 min de operação. Numa primeira análise, pode concluir-se que o modo de operação em descontínuo é mais vantajoso por possibilitar uma remoção quase completa utilizando menor intensidade de corrente. Contudo, em contexto industrial, é preferível ter unidades a operar em contínuo pois processam maiores volumes de efluente sem implicar tempos de paragem. Na Tabela 6.15 são resumidos os resultados do ensaio descontínuo e do melhor ensaio contínuo, e introduziu-se o valor de CQO teórico final. Este último parâmetro, no âmbito dos efluentes, é importante de avaliar na fase de otimização, pois permite avaliar a

carga orgânica ainda presente no efluente. Os valores apresentados são teóricos, tendo por referência o valor de Golder *et al.*, 2005.

Tabela 6.15- Volume de efluente sintético processado pelo reator de EO3D, respetiva percentagem de remoção e CQO ao fim de 15 min, em modo de operação contínuo e descontínuo.

Ensaio	V (L)	R (%)	CQO _{teórico final} (mg/L)
Descontínuo	0,38	98,2	1,01
Contínuo	0,60	67,1	17,23

Ao comparar o ensaio descontínuo com o ensaio contínuo em que se obteve a maior remoção (Tabela 6.15), verifica-se que no ensaio contínuo, em 15 min de operação, é tratado mais cerca de 37% de efluente que no descontínuo. Em ambiente industrial, ter uma unidade com a capacidade de depurar mais 37% de volume de efluente é uma vantagem, mesmo que a remoção não seja tão elevada. Além de que, em regime industrial, pode não ser necessário remover o poluente na sua totalidade, mas sim o suficiente para cumprir os valores limite de emissão. O D.L. nº 236/98 de 1 de agosto indica que o valor limite de emissão de CQO de descarga de águas residuais é 150 mg/L. Uma vez que o valor teórico de CQO final para o ensaio contínuo é de 17,23 mg/L, considera-se que o modo de operação contínuo continua a ser mais vantajoso que o descontínuo pois, apesar deste último apresentar um CQO final de apenas 1,01 mg/L, a nível industrial o interesse é cumprir os limites fixados pela lei e o contínuo permite fazê-lo e tratar um maior volume de efluente.

Numa perspetiva económica muito preliminar, para o ensaio em que se obteve 67% de remoção (valor mais elevado dos ensaios contínuos), são gastos 1,50 kWh/m³, ou 0,03 kWh por cada grama de AM removido. Considerando o valor médio de 0,13€/kWh para a indústria, verifica-se que se gastam 0,195 €/m³, ou 0,0039€ por grama de poluente removido.

De acordo com Rao Neti *et al.*, (2011), onde a unidade de EO é descontínua, gastam-se 0,016 kWh/g corante, em comparação com o presente trabalho, contata-se que, no ensaio realizado, a energia consumida é o dobro da utilizada no estudo referido. Já Li *et al.*, (2016), em que a unidade estudada opera em contínuo, indica que foram necessários 0,248 kWh/g CQO. No ensaio considerado do presente trabalho foram 0,102 kWh/g CQO. Assim, pode considerar-se que a unidade apresenta um desempenho energético aceitável, mas que ainda pode ser melhorado.

De um modo geral, os resultados obtidos para o modo de operação contínua ficam aquém das remoções observadas na literatura (Xu *et al.*, 2008, Wu *et al.*, 2008, Li *et al.*, 2016), que por vezes são superiores a 90%. No entanto, as condições operatórias utilizadas são menos agressivas. Estas não excedem a intensidade de 1,5 A e os valores de voltagem nunca foram superiores a 12 V, além do pH não ter sido alterado e permanecer próximo do neutro (6,6 aproximadamente). Deste modo, conclui-se que os resultados neste trabalho são de maior interesse para um estudo de viabilidade de aplicação da técnica a nível industrial, pois apresenta menores gastos energéticos.

6.4 Testes preliminares de regeneração do carvão ativado

A EO3D estudada no presente trabalho pode ser aplicada noutra âmbito, além do analisado nas secções anteriores. Este consiste na regeneração do carvão ativado granulado (CAG) após a sua saturação. De modo a estudar esta possibilidade, foram saturadas 350 g de CAG com efluente sintético, nas condições descritas na secção 5.2.

O tratamento de regeneração foi feito em descontínuo, nas condições indicadas na Tabela 6.16.

Tabela 6.16- Condições de regeneração do carvão ativado e percentagem de remoção após regeneração.

Tempo de operação (h)	I (A)	λ (mS/cm)	V _{eletrólito} (L)	R (%) após regeneração
1	3	1	0,385	90,69

Uma vez que tem de existir um meio condutor na aplicação da EO3D, utilizou-se água como eletrólito, cuja condutividade elétrica foi ajustada. O tempo de operação foi selecionado tendo em vista que, industrialmente, não é exequível existirem tempos de paragem superiores a 1 h, isto é, o CAG está continuamente a adsorver o poluente e, quando atinge o seu estado de saturação, é regenerado e o efluente a tratar, temporariamente armazenado.

Os resultados mostram que após o ciclo de regeneração, o carvão adsorveu 90,69% de AM, ou seja, continua a existir elevada capacidade de adsorção. Este valor deve ser interpretado de forma particularmente crítica e com alguma reserva, uma vez que a concentração da solução de saturação de AM é muito elevada e implicou fatores de diluição muito elevados (na ordem de 4000). Assim, o erro associado a estas medições é muito elevado podendo influenciar consideravelmente a eficiência de remoção do AM.

Contudo, face aos resultados apresentados, pode concluir-se que a EO3D apresenta potencial para a regeneração de carvão ativado saturado com poluente, à semelhança do que se verificou em Zhou *et al.* (2006) e Weng *et al.* (2008).

7. Conclusões e propostas futuras

Este trabalho teve como principal propósito estudar a eletro-oxidação 3D no âmbito do tratamento de efluentes.

Os ensaios laboratoriais mostram que o reator de EO3D tem uma dinâmica intrínseca difícil de lidar, quando se pretende realizar ensaios estacionários.

Através de um desenho de experiências do tipo *Definitive screening*, foi possível identificar como fatores mais importantes para o processo a intensidade e o caudal. Obteve-se um modelo matemático por regressão linear múltipla, com todos os efeitos principais quadráticos e interações entre os fatores testados. A partir deste foi possível construir perfis de resposta com as três variáveis testadas. Concluiu-se que a eficiência de remoção podia ser aumentada através do aumento da intensidade e diminuição do caudal.

O modelo inicial foi posteriormente validado e simplificado incluindo apenas os quatro efeitos mais significativos para o sistema. Este apresenta uma boa qualidade de ajuste aos dados experimentais, assim como uma boa capacidade para explicar a variabilidade da resposta, com R^2_{adj} de 0,94.

Com base em ensaios adicionais de otimização, verificou-se que um caudal de 2,4 L/h ($\tau = 9,45$ min), uma intensidade de 1,5 A e 1mS/cm de condutividade, se obtém 67% de remoção de AM, suportando a conclusão anterior. Numa análise económica muito preliminar verificou-se que, para o último ensaio são consumidos 0,03 kWh/g AM e 0,0039€/g AM.

Constatou-se ainda que nestes ensaios, operados em contínuo, para o caudal testado inferior a 2,4 L/h, a eficiência de remoção não aumenta, é ainda menor que no caso anterior, sugerindo que existe um ótimo no valor de caudal.

Conclui-se assim que a aplicação da eletro-oxidação 3D para a remoção de poluentes em efluentes apresenta elevado potencial, carecendo ainda de um estudo mais aprofundado sobre outras variáveis operatórias importantes (como por exemplo o pH).

Os testes de regeneração do carvão ativado permitiram concluir que a EO3D exhibe potencial para alcançar este objetivo.

Propostas futuras:

Tendo por base os resultados obtidos neste trabalho e com intuito de melhorar e conhecer as melhores condições para o desempenho da EO3D, propõe-se:

- Testar outras variáveis de operação, nomeadamente, o pH.
- Promover o grau de mistura dentro do reator.
- Testar outro material de elétrodos.
- Experimentar outras configurações de reator.
- Analisar o COT do efluente de modo a avaliar se o poluente é mineralizado.
- Fazer testes de regeneração do carvão ativado com menores quantidades.

8. Bibliografia

- Ahmed, M. J., Dhedan, S. K. (2012). Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*. 317, 9-14.
- An, T., Zhu, X., Xiong, Y. (2002). Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photocatalytic reactor. *Chemosphere*. 46, 897-903.
- Bouaziz, I., Hamza, M., Sellami, A., Abdelhedi, R., Savall, A., Groenen Serrano, K. (2017). New hybrid process combining adsorption on sawdust and electrooxidation using BDD anode for the treatment of dilute wastewater. *Separation and Purification Technology*. 175, 1-8.
- Donaldson, J. D., Grimes, S. M., Yasri, N. G., Wheals, B., Parrick, J., Errington, W. E. (2012). Anodic oxidation of dye materials methylene blue, acid blue 25, reactive blue 2 and reactive blue 15 and the characterization of novel intermediate compounds in the anodic oxidation of methylene blue. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 77, 756-760.
- Golder, A. K., Hridaya, N., Samanta, A. N., Ray, S. (2005). Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. B127, 134-140.
- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*. 404, 1-21.
- Hameed, B. H., Din, A. T. M., Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 141, 819-825.
- Ho, Y., Malarvizhi, R., Sulochana, N. (2009). Equilibrium isotherm studies of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from *Delonix regia* pods. *Journal of Environmental Protection Science*. 3, 111-116.

- Kannan, N., Sundaram, M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons- a comparative study. 51, 25-40.
- Li, X., Wu, Y., Zhu, W., Xue, F., Qian, Y., Wang, C. (2016). Enhanced electrochemical oxidation of synthetic dyeing wastewater using SnO₂-Sb-doped TiO₂-coated granular activated carbon electrodes with high hydroxyl radical yields. *Electrochimica Acta*. 220, 276-284.
- Li, X., Zhu, W., Wang, C., Zhang, L., Qian, Y., Xue, F., Wu, Y. (2013). The electrochemical oxidation of biologically treated citric acid wastewater in a continuous-flow three-dimensional electrode reactor (CTDER). *Chemical Engineering Journal*. 232, 495-502.
- Martínez-Huitle, C. A., Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 87, 105-145.
- Mohan, N., Balasubramanian, N., Ahmed Basha, C. (2007). Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials*. 147, 644-651.
- Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., Vilar, V. J. P. (2017). Electrochemical advances oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*. 202, 217-261.
- Rao Neti, N., Misra, R. (2011). Efficient degradation of reactive blue 4 in carbon bed electrochemical reactor. *Chemical Engineering Journal*. 184, 23-32.
- Sala, M., Gutiérrez-Bouzán, M. C. (2012). Electrochemical techniques in textile processes and wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*. 2012, 1-12.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H. (2008). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*. 154, 337-346.
- Vasanth Kumar, K., Sivanesan, S. (2006). Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. B134, 237-244.
- Vecitis, C. D., Gao, G., Liu, H. (2011). Electrochemical carbon nanotube filter for adsorption, desorption, and oxidation of aqueous dyes and anions. *The Journal of Physical Chemistry*. 115, 3621-3629.

- Wang, B., King, W., Ma H. (2007). Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode. *Journal of Hazardous Materials*. 146, 295-301.
- Wang, L., Balasubramanian, N. (2009). Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds. *Chemical Engineering Journal*. 155, 763-768.
- Weng, C., Hsu, M. (2008). Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. *Separation and Purification Technology*. 64, 227-236.
- Wu, X., Yang, X., Wu, D., Fu, R. (2008). Feasibility study of using carbon aerogel as particle electrodes for decoloration of RBRX dye solution in a three-dimensional electrode reactor. *Chemical Engineering Journal*. 138, 47-54.
- Wu, Z., Cong, Y., Zhou, M., Tan, T. (2005). P-Nitrophenol abatement by the combination of electrocatalysis and activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 106, 83-90.
- Xiong, y., He, C., An, T., Zhu, X., Karlsson, H. T. (2003). Removal of formic acid from wastewater using three-dimensional electrode reactor. *Waste, Air, and Soil Pollution*. 144, 67-79.
- Xu, L., Zhao, H., Shi, S., Zhang, G., Ni, J. (2008). Electrolytic treatment of C. I. Acid Orange 7 in aqueous solution using a three-dimensional electrode reactor. *Dyes and Pigments*. 77, 158-164.
- Zhang, C., jiang, Y., Li, Y., Hu, Z., Zhou, L., Zhou, M. (2013). Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chemical Engineering Journal*. 228, 455-467.
- Zhao, H., Sun, Y., Xu, L., Ni, J. (2010). Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway. *Chemosphere*. 78, 46-51.
- Zhou, M. H., Lei, L. C. (2006). Electrochemical regeneration of activated carbon loaded with p-nitrophenol in a fluidized electrochemical reactor. *Electrochimica Acta*. 51, 4489-4496.
- Zhou, M., Lei, L. (2006). The role of activated carbon on the removal of p-nitrophenol in an integrated three-phase electrochemical reactor. *Chemosphere*. 65, 1197-1203.

Zhu, X., Ni, J., Xing, X., Li, H., Jiang, Y. (2011). Synergies between electrochemical oxidation and activated carbon adsorption in three-dimensional boron-doped diamond anode system. *Electrochimica Acta*. 56, 1270-1274.

Zou, J., Peng, X., Li, M., Xiong, Y., Wang, B., Dong, F. (2017). Electrochemical oxidation of COD from real textile wastewaters: Kinetic study and energy consumption. *Chemosphere*. 171, 332-338.

ANEXOS

Anexo A- Procedimento e retas de calibração de soluções de azul de metileno para o espectrofotômetro UV-Vis T70 da PG Instruments

Procedimento

As soluções de azul de metileno, com concentrações conhecidas, 1,2,3,4 e 5 mg/L, utilizadas para elaborar as retas de calibração, foram obtidas por diluição de uma solução de azul de metileno de 200 mg/L. As soluções de calibração foram preparadas em balões volumétricos de 50 ou 100 mL com pipetas graduadas.

O branco utilizado era preparado com água destilada.

As calibrações e medições feitas no espectrofotômetro foram realizadas em 664 nm de comprimento de onda.

A Figura A.1 mostra três exemplos de retas de calibração para três condutividades elétricas diferente, 1, 2 e 3 mS/cm. Representa a absorvância obtida em função da concentração da solução de azul de metileno, previamente conhecida.

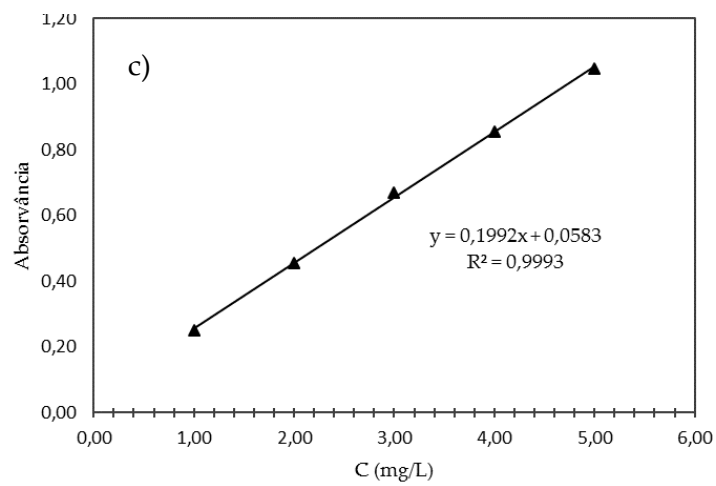
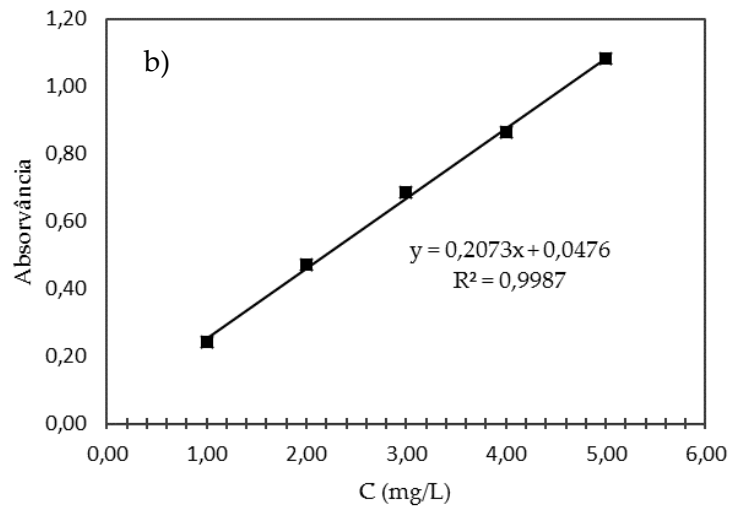
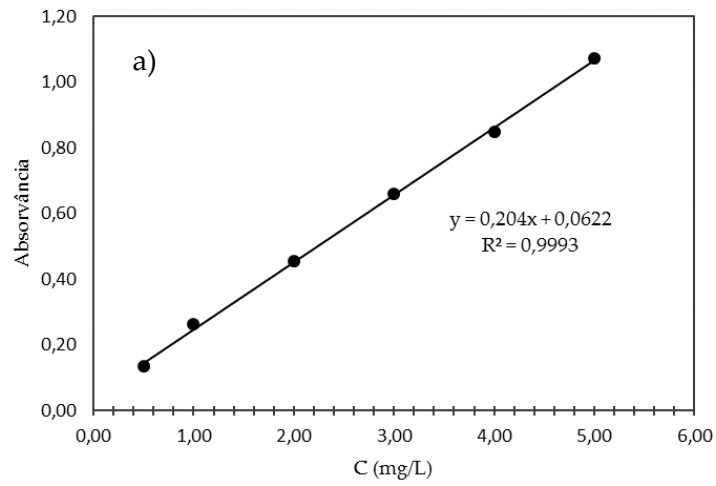


Figura A.1- Exemplos de retas de calibração utilizadas, obtidas para 664 nm: a) 1mS/cm, b) 2mS/cm, c) 3 mS/cm.

Anexo B- Isotérmica de Langmuir do carvão ativado granulado

A Figura B.1 mostra a isotérmica de Langmuir do carvão ativado granulado utilizado neste trabalho. Esta foi obtida pelo ajuste aos pontos experimentais obtidos nos estudos de equilíbrio realizados ao sistema carvão ativado/azul de metileno.

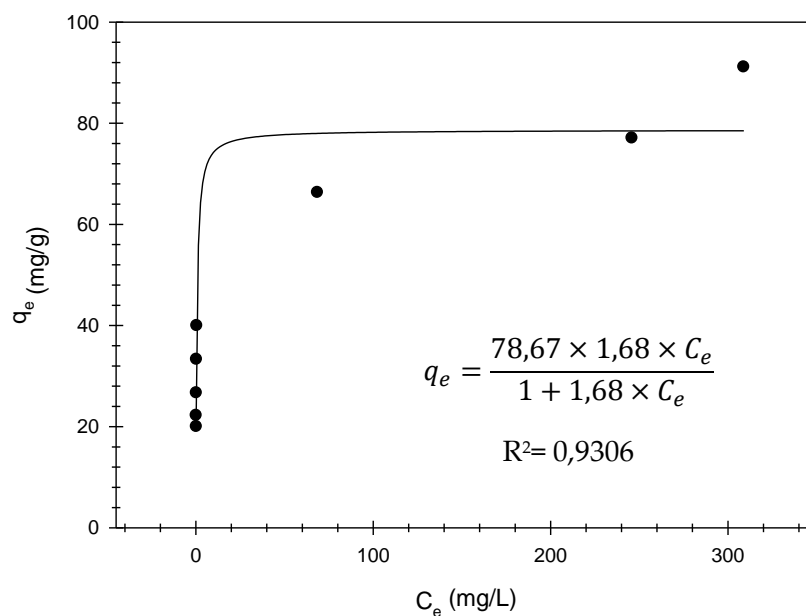


Figura B.1- Isotérmica obtida pelos estudos de equilíbrio.

Anexo C- Relação de ajuste da condutividade elétrica

A Figura C.1 mostra a relação linear existente entre a massa de cloreto de sódio e o volume de solução aquosa para obter uma condutividade elétrica de 1 mS/cm.

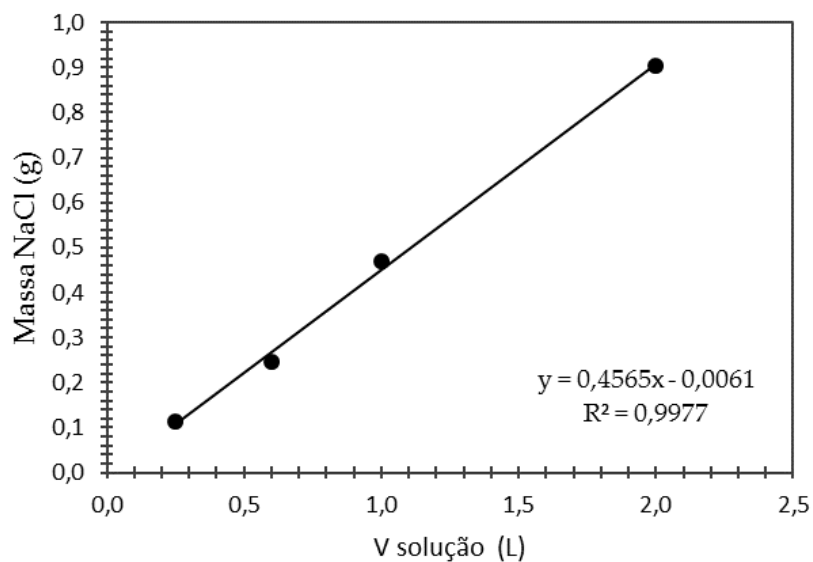


Figura C.1- Relação entre a massa de cloreto de sódio e o volume de solução para uma condutividade de 1 mS/cm.

Uma vez que existe uma relação linear entre a massa de cloreto de sódio e o volume de solução para uma dada condutividade, para 2 mS/cm a massa de sal é o dobro e para 3 mS/cm o triplo.

Anexo D- Análise de variância

A análise de variância permite saber, no contexto da regressão, se este modelo explica uma quantidade significativa da variação presente na resposta (eficiência de remoção). Esta análise compara o modelo ajustado com um modelo em que todos os valores de resposta previstos são iguais à resposta média. O parâmetro soma dos quadrados (sum of squares, SS) mostrado permite, numa primeira fase, verificar se o modelo é adequado aos dados. O valor de SS do C. Total representa a variação total existente nos valores de eficiência de remoção. O valor de SS do modelo representa a variabilidade explicada pelo modelo, logo pode-se constatar que o valor deste é próximo do C.Total, suportando que o modelo explica uma porção considerável da variabilidade dos dados experimentais.

Tabela D.1- Análise de variância do modelo completo (Eq. (6.1)).

	Graus Liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Razão F
Modelo	9	2427,6294	269,11596	23,2607
Erro	4	46,3851	11,596	Prob. F
C. Total	13	2474,0145		0,0042

Tabela D.2- Análise de variância do modelo simplificado (Eq. (6.3)).

	Graus Liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Razão F
Modelo	2	2127,0459	1063,52	33,7170
Erro	11	346,9686	31,54	Prob. F
C. Total	13	2474,0145		< 0,0001

Tabela D.3- Análise de variância do modelo intermédio (Eq. (6.4)).

	Graus Liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Razão F
Modelo	4	2365,1021	591,276	48,8602
Erro	9	108,9124	12,101	Prob. F
C. Total	13	2474,0145		< 0,0001