



Avaliação preliminar da aplicação da Eletrocoagulação no tratamento de águas residuais da Indústria de Curtumes

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Daniela Tainha da Silva

Leiria, abril de 2026



Avaliação preliminar da aplicação da Eletrocoagulação no tratamento de águas residuais da Indústria de Curtumes

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Daniela Tainha da Silva

Trabalho de Projeto realizado sob a orientação da Professora Doutora Helena Pala D. de Sousa.

Leiria, abril de 2026

Originalidade e Direitos de Autor

O presente relatório de projeto é original, elaborado unicamente para este fim, tendo sido devidamente citados todos os autores cujos estudos e publicações contribuíram para o elaborar.

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição de que sejam mencionados os Autores e feita referência ao ciclo de estudos no âmbito do qual a mesma foi realizado, a saber, Curso de Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente, no ano letivo 2025/2026, da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria, Portugal, e, bem assim, à data das provas públicas que visaram a avaliação destes trabalhos.

Dedicatória

Dedico este trabalho a todos os que acreditam na importância da inovação e da sustentabilidade no tratamento das águas residuais, contribuindo para um futuro mais equilibrado e consciente.

“Inspirado no princípio do wabi-sabi, que nos recorda que nada dura, nada está acabado e nada é perfeito.”

Agradecimentos

Em primeiro lugar, expresso o meu profundo agradecimento à minha orientadora Professora Doutora Helena Pala D. de Sousa, pela orientação científica, disponibilidade e dedicação demonstradas ao longo de todo o desenvolvimento deste trabalho. A sua orientação rigorosa e incentivo constante foram determinantes para a concretização deste projeto e para o meu crescimento académico e pessoal.

Um sincero agradecimento ao CTIC, em especial à Eng^a Ana Teixeira e ao AQUANENA, em especial à Eng^a Maria Silva, pela colaboração, apoio técnico e pela disponibilização de recursos essenciais à execução desta investigação. O vosso contributo foi indispensável para a parte prática deste projeto.

Aos meus colegas de curso, nomeadamente André Filipe, Ana Rita Carvalho, Delfina Mesquita, Humberto Marques e Joaquim Santos, agradeço a amizade, o espírito de entreajuda e os momentos partilhados ao longo deste percurso, que tornaram esta trajetória mais leve e enriquecedora.

Aos meus colegas de trabalho e à empresa *Bau Special Solutions*, onde desempenho funções, deixo o meu reconhecimento pela compreensão, apoio e incentivo prestados durante este período. A vossa colaboração foi uma mais-valia para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, pelo carinho e pelo apoio que sempre me ofereceram. Sem a vossa presença e confiança, este objetivo não teria sido alcançado.

Por fim, um agradecimento especial ao André Filipe, pela compreensão, motivação diária, no qual me ajudou a manter o foco e constante apoio emocional, fundamentais nos momentos de maior exigência, que determinou a conclusão deste projeto.

A todos, o meu sincero agradecimento por fazerem parte desta etapa tão importante da minha vida.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo realizar uma avaliação preliminar da aplicação da eletrocoagulação (EC) no tratamento de águas residuais (AR) provenientes da indústria de curtumes, setor caracterizado por efluentes com elevada carga poluente, nomeadamente matéria orgânica, sólidos suspensos e metais pesados.

O estudo incluiu a caracterização do processo produtivo da indústria de curtumes e das águas residuais geradas, bem como a análise dos sistemas de tratamento convencionais atualmente utilizados. Para a avaliação do tratamento das AR provenientes da indústria de curtumes por EC, foi desenvolvido um sistema laboratorial em modo descontínuo, no qual se testaram diferentes condições operatórias, nomeadamente o tipo de eléctrodo (ferro, alumínio e combinação Fe/Al) e a densidade de corrente, associada a regimes de baixo e elevado consumo energético. Para efeitos de monitorização, consideraram-se os parâmetros críticos deste tipo de efluente, nomeadamente, CQO, SST, cloretos, sulfuretos, crómio total e gorduras.

Os resultados evidenciam que a EC permite a remoção de parâmetros relevantes, como sólidos suspensos totais, crómio total e óleos e gorduras, sendo as eficiências de remoção mais elevadas associadas a condições de maior densidade de corrente (maior consumo energético). Verificou-se ainda que o tipo de material dos eléctrodos influencia o desempenho do processo, com os sistemas à base de ferro a apresentarem, de forma geral, melhores resultados, embora com maior produção de lamas e maior desgaste dos eléctrodos.

No entanto, as condições experimentais testadas não garantiram o cumprimento integral dos valores limite de emissão para todos os parâmetros analisados, evidenciando a necessidade de optimização do processo e eventual integração da EC com outras tecnologias de tratamento. Identificaram-se ainda limitações associadas à ausência de repetibilidade experimental, à escala laboratorial e à variabilidade das condições operatórias, que requerem investigação adicional.

Não obstante, considera-se que o presente estudo constitui uma base preliminar relevante para a avaliação da EC no tratamento de águas residuais da indústria de curtumes, evidenciando o interesse desta tecnologia como etapa complementar de tratamento e a necessidade de optimização e validação futuras.

Palavras-chave: Eletrocoagulação, Indústria dos curtumes, Águas residuais, Remoção de poluentes.

Abstract

This work aimed to perform a preliminary assessment of the application of electrocoagulation (EC) for the treatment of wastewater generated by the tannery industry, a sector characterized by effluents with high pollutant loads, particularly organic matter, suspended solids and heavy metals.

The study included the characterization of the tannery manufacturing process and the resulting wastewater, as well as a review of the conventional treatment systems currently applied. In order to evaluate the treatment of tannery wastewater by EC, a laboratory-scale batch system was developed, in which different operating conditions were tested, namely electrode material (iron, aluminium and Fe/Al combination) and current density, corresponding to low and high energy consumption regimes. For monitoring purposes, the critical parameters typically associated with this type of effluent were considered, namely chemical oxygen demand (COD), total suspended solids (TSS), chlorides, sulphides, total chromium, and oils and fats.

The results demonstrate that EC is capable of removing relevant pollutants, particularly total suspended solids, total chromium and oils and fats, with the highest removal efficiencies being obtained under higher current density conditions, corresponding to higher energy consumption. The electrode material was also found to influence process performance, with iron-based systems generally providing the best results, although accompanied by higher sludge production and more pronounced electrode wear.

However, the experimental conditions tested did not ensure full compliance with the discharge limit values for all the parameters analysed, highlighting the need for process optimisation and the possible integration of EC with complementary treatment technologies. Additional limitations were identified, namely the lack of experimental reproducibility, the laboratory-scale configuration and the variability of the operating conditions, all of which require further investigation.

Nevertheless, the present study constitutes a relevant preliminary basis for the assessment of EC in the treatment of tannery wastewater, highlighting the potential of this technology as a complementary treatment stage and the need for further optimisation and validation.

Keywords: Electrocoagulation, Tannery industry, Wastewater, Pollutant removal.

Índice

Originalidade e Direitos de Autor	iii
Dedicatória	iv
Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xii
Lista de siglas e acrónimos.....	xiii
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objetivo do projeto.....	2
1.3. Organização dos conteúdos.....	3
2. Indústria dos Curtumes	4
2.1. Contexto histórico do couro	4
2.2. Indústria de curtumes em Portugal	5
2.3. Processo produtivo da Indústria dos Curtumes	6
2.3.1. Receção.....	7
2.3.2. Ribeira	8
2.3.3. Curtume	8
2.3.4. Tingimento e Engorduramento	9
2.3.5. Secagem.....	10
2.3.6. Acabamento	11
2.4. Águas residuais geradas no processo	11
2.5. Sistemas de tratamento de águas residuais na indústria dos curtumes.....	12
2.5.1. ETAR com descarga para coletor municipal	13
2.5.2. ETAR com descarga para o meio hídrico.....	15
3. A eletrocoagulação.....	21
3.1. Fundamentos da eletrocoagulação	21
3.2. Instalações de eletrocoagulação	24

3.2.1	Influência dos parâmetros de projeto e de operação na eletrocoagulação	25
3.2.2	Sistema de alimentação elétrica, controlo operacional e monitorização.....	32
3.3.	Métodos de EC Convencionais e Combinados.....	35
3.4.	Aplicação da EC no setor industrial	37
4.	Metodologia.....	41
4.1.	Recolha e preparação das amostras	41
4.2.	Sistema laboratorial de eletrocoagulação	42
4.3.	Condições experimentais testadas.....	46
4.4.	Caracterização dos parâmetros de monitorização	49
5.	Avaliação preliminar da aplicação da Eletrocoagulação às águas residuais da Indústria de curtumes.....	50
5.1.	Monitorização dos parâmetros operatórios do processo de EC	50
5.2.	Efeito da EC na remoção de poluentes nas AR da indústria dos curtumes.....	57
6.	Conclusões.....	66
	Bibliografia	69

Lista de Figuras

Figura 2.1- Exemplo geral do processo produtivo descrito.	7
Figura 2.2 - Separação das peles por lotes, origem e peso (SpainLeather, 2025).....	7
Figura 2.3 - Fase em que a pele é submetida a uma série de processos físico-químicos e operações mecânicas (Curtume Cobrasil, 2025).....	8
Figura 2.4 – Diferentes tipos de pele (Biocouro, 2025).....	9
Figura 2.5 - Máquina de tingimento (Melanda, 2020).....	10
Figura 2.6 -Exemplo de uma máquina de secagem do couro (Gemata, 2025).	10
Figura 2.7 - Esquema de implementação de U.P.I no saneamento industrial (Município de Alcanena, 2021)	17
Figura 2.8 - Esquema da ETAR de Alcanena (Aquanena, 2025).	19
Figura 3.1 - Esquema do processo de EC (Adaptado de Mollah <i>et al.</i> , 2004).....	22
Figura 3.2 - Configuração monopolar-paralela (Adaptado de Patel <i>et al.</i> , 2025).....	28
Figura 3.3 - Configuração monopolar-série (Adaptado de Patel <i>et al.</i> , 2025).....	29
Figura 3.4 - Configuração bipolar-paralela (BP) (Adaptado de Patel <i>et al.</i> , 2025).	30
Figura 3.5 -Esquema típico de um processo de EC (Adaptado (Shah et al., 2024).	35
Figura 3.6 - Esquema representativo da combinação da EC-Eletroquímica (Adaptado: (Shah et al., 2024)...	37
Figura 4.1 - Ponto de recolha do efluente na ETAR de Alcanena.	41
Figura 4.2 - Sequência de preparação e ligação do sistema de EC.	46
Figura 4.3 - Evolução do processo laboratorial de eletrocoagulação, como exemplo do ensaio de Fe a elevado consumo energético.	48
Figura 5.1 - Amostras de AR.....	57
Figura 5.2 - Amostras de AR recolhidas no final dos ensaios de EC	58
Figura 5.3 - Concentração e eficiência de remoção de SST, CQO, Cloretos, Sulfuretos, Crómio Total e Óleos e gorduras em AR tratadas por EC em regimes de elevado e baixo consumo energético.	61

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Valores Limite de Emissão estabelecidos na legislação.	15
Tabela 4.1 - Caracterização <i>in situ</i> do efluente industrial no ponto de recolha da ETAR de Alcanena.	42
Tabela 4.2 - Parâmetros de referência reportados na literatura para o dimensionamento de reatores de EC em modo de operação descontínuo.	43
Tabela 4.3 - Parâmetros adotados no desenho da unidade laboratorial de eletrocoagulação.	44
Tabela 4.4 – Condições experimentais testadas.	48
Tabela 5.1 - Condições experimentais do processo de EC em regime de elevado consumo energético.	53
Tabela 5.2 - Condições experimentais do processo de EC em regime de baixo consumo energético.	56

Lista de siglas e acrónimos

ARD	Águas Residuais Domésticas
AR	Águas residuais
ARI	Águas Residuais Industriais
BP	Bipolar Paralelo
COT	Carbono orgânico total
CQO	Carência química de oxigénio
CTIC	Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
DL	Decreto-Lei
EC	Eletrocoagulação
EO	Eletro-oxidação
ESTG	Escola Superior de Tecnologia e Gestão
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
MP-P	Monopolar em Paralelo
MP-S	Monopolar em Série
NF	Nanofiltração
OI	Osmose Inversa
PAC	Policloreto de alumínio
POA	Processos de oxidação avançada
SMEWW	Standard methods for the examination of water & wastewater
SST	Sólidos suspensos totais
TUA	Título Único Ambiental
UPI	Unidades de Pré-Tratamento Individuais
VLE	Valores limite de emissão

1. Introdução

Este capítulo apresenta o enquadramento geral da indústria dos curtumes e da necessidade de viabilizar soluções emergentes para o tratamento das águas residuais deste setor, com especial enfoque na aplicação da EC. Segue-se a definição dos objetivos deste projeto, e a organização dos conteúdos abordados no presente trabalho.

1.1. Enquadramento

A indústria de curtumes é uma das atividades mais antigas do mundo e permanece, ainda hoje, como um dos setores economicamente relevantes em muitos países, incluindo Portugal, onde se destaca a região de Alcanena como principal centro de produção. Esta indústria é responsável pela transformação de peles de animais em couro, produto durável e valorizado, utilizado em calçado, marroquinaria, mobiliário e automóveis.

Apesar da sua importância económica, o setor apresenta desafios ambientais significativos, nomeadamente ao nível da elevada produção de águas residuais com alta carga de poluentes. Estima-se que o processamento de uma tonelada de pele crua possa gerar entre 15 a 50 m³ de efluente líquido, contendo elevados teores de matéria orgânica, metais pesados (particularmente crómio), salinidade, amoníaco e compostos sulfurados.

Os processos convencionais de tratamento de águas residuais, como a coagulação química, sedimentação, tratamentos biológicos como sistemas de lamas ativadas, nem sempre se revelam suficientes para garantir a conformidade legal com os valores limite de emissão (VLE) para descarga em meio hídrico, especialmente nos sistemas com grandes instabilidades das cargas e presença de contaminantes complexos. Neste contexto, novas tecnologias mais eficientes, económicas e sustentáveis têm vindo a ser exploradas, destacando-se a EC.

A EC é uma técnica eletroquímica inovadora, que consiste na aplicação da corrente elétrica para promover a libertação “in situ” de coagulantes metálicos (como por exemplo: ferro ou alumínio) a partir de eletrodos. Estes coagulantes reagem com os poluentes presentes, formando flocos que podem ser removidos por sedimentação ou flotação. A EC tem vindo a demonstrar elevada eficiência na remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica, metais

pesados e cor, com menor produção de lamas e sem necessidade de adição externa de produtos químicos.

O presente trabalho insere-se neste esforço de inovação, visando avaliar o desempenho da EC no tratamento de águas residuais provenientes da indústria de curtumes, em condições laboratoriais. O foco recairá sobre a remoção de poluentes prioritários e na viabilidade técnica e ambiental da aplicação desta tecnologia, alinhando-se com os princípios da economia circular e da redução do impacto ambiental do setor.

1.2.Objetivo do projeto

O principal objetivo deste projeto é avaliar a possível eficácia da EC como método de tratamento de águas residuais da indústria dos curtumes, através de ensaios experimentais preliminares numa unidade laboratorial.

De forma mais específica, pretende-se:

- Caracterizar o setor do couro em Portugal e o processo produtivo da indústria dos curtumes;
- Identificar os pontos de consumo de água e de geração de águas residuais na indústria dos curtumes, assinalando os parâmetros críticos de poluição;
- Reconhecer os objetivos de tratamento das ETAR's convencionais associadas ao setor e caracterizar o(s) processo(s) que incluem;
- Simular o processo de eletrocoagulação à escala laboratorial e avaliar a eficiência do processo na remoção dos poluentes críticos;
- Analisar as condições operacionais mais favoráveis ao processo (densidade de corrente, tipo de eletrodo, tempo de tratamento);
- Analisar os resultados obtidos e verificar a eventual contribuição do processo para o cumprimento dos valores limite de emissão legalmente exigidos para descarga em meio hídrico;
- Contribuir para o desenvolvimento de uma solução tecnologicamente viável e ambientalmente sustentável para o setor dos curtumes, disponibilizando dados experimentais preliminares que possam apoiar o desenvolvimento de soluções de tratamento que adotem a eletrocoagulação como tecnologia complementar ou alternativa às existentes em unidades industriais de tratamento de efluentes.

1.3.Organização dos conteúdos

Este trabalho encontra-se estruturado em seis capítulos principais, organizados da seguinte forma:

Capítulo 1 – Introdução: apresenta o enquadramento geral da indústria dos curtumes, os objetivos do projeto de investigação e a estrutura do trabalho desenvolvido.

Capítulo 2 – Indústria dos Curtumes: aborda o contexto histórico da utilização do couro, a realidade do setor em Portugal, os processos produtivos típicos, os volumes e características das águas residuais geradas e as tecnologias de tratamento atualmente utilizadas no setor.

Capítulo 3 – O Método Eletrocoagulação: descreve os fundamentos teóricos da eletrocoagulação, os mecanismos de remoção dos poluentes e as variáveis operacionais críticas; e apresenta a revisão do estado da arte relativamente à aplicação da eletrocoagulação no setor dos curtumes.

Capítulo 4 – Metodologia: detalha os materiais e métodos utilizados, o procedimento laboratorial e os critérios de avaliação do desempenho.

Capítulo 5 – Avaliação preliminar da aplicação da Eletrocoagulação às Águas Residuais da Indústria de Curtumes: é dedicado à descrição detalhada do caso de estudo. Inclui a caracterização das águas residuais testadas, a apresentação dos resultados obtidos nos ensaios laboratoriais e a discussão da eficiência da eletrocoagulação na remoção dos poluentes relevantes, comparando os valores obtidos com os descritos na literatura e os valores limite de emissão legalmente definidos.

Capítulo 6 – Conclusões e Perspetivas Futuras: sintetiza as principais conclusões e contributos do trabalho, discute as limitações observadas e propõe linhas orientadoras para trabalhos futuros que possam aprofundar o presente estudo.

2. Indústria dos Curtumes

Este capítulo tem como objetivo caracterizar a indústria dos curtumes, fornecendo o enquadramento necessário para a compreensão das especificidades associadas à geração e tratamento das águas residuais deste setor. Será abordado o percurso histórico do couro, a realidade do setor em Portugal, o processo produtivo típico, os volumes e características das águas residuais geradas, bem como as soluções de tratamento atualmente adotadas. Esta contextualização é essencial para fundamentar tecnicamente a aplicação da tecnologia de eletrocoagulação no setor, proposta neste projeto.

2.1.Contexto histórico do couro

A utilização do couro remonta à Pré-história, com vestígios da sua aplicação há cerca de 400 mil anos. Inicialmente, o couro era utilizado de forma rudimentar, principalmente para proteção contra o frio e intempéries, tendo desempenhado um papel fundamental no abrigo, vestuário e deslocação dos povos nómadas. Os primeiros métodos de preservação consistiam em processos simples como a secagem ao sol e a desidratação com sal, impedindo a putrefação natural da pele molhada após a caça.

Com o passar dos séculos, o couro passou a desempenhar funções mais complexas. Há evidências do seu uso no Antigo Egito, entre 3000 e 5000 a.C., onde era aplicado na confeção de sandálias, vestuário, instrumentos musicais e equipamentos militares. Os egípcios contribuíram significativamente para a evolução estética do couro, desenvolvendo técnicas de tingimento, estamparia e corte.

Na Grécia Antiga, surgiu o curtimento vegetal, com o uso de extratos de folhas e cascas de árvores ricas em taninos. Este método permitia manter a flexibilidade e durabilidade da pele, originando um negócio artesanal de grande valor económico. Esta prática passou de geração em geração e, até hoje, os taninos vegetais continuam a ser amplamente utilizados nos processos de curtimenta.

Durante a Idade Média, os artesãos refinaram técnicas de transformação da pele, desenvolvendo calçado mais estruturado, bem como bolsas, alças e revestimentos para mobiliário. A utilização do couro em cadeiras, especialmente nos assentos e encostos, deveu-se à sua durabilidade e conforto.

Com a Revolução Industrial, no século XVIII, a indústria de produção de couro sofreu um desenvolvimento significativo, tanto ao nível tecnológico como ao nível do processo produtivo. Introduziram-se novos processos de curtimenta, como o uso de sais de crómio, que permitiram obter couros mais macios, coloridos e maleáveis, respondendo melhor às exigências da moda, do calçado e do mobiliário. Esta melhoria da qualidade do couro conduziu também à sua aplicação para novos usos industriais. No entanto, este crescimento industrial teve consequências ambientais relevantes: as águas residuais geradas pelas operações de curtimenta, ricas em matéria orgânica, sólidos em suspensão, metais pesados (como o crómio) e compostos tóxicos, eram frequentemente descarregadas diretamente nos corpos hídricos, sem qualquer tipo de tratamento prévio. A ausência de regulamentação ambiental e de tecnologias adequadas de tratamento contribuiu para a degradação dos ecossistemas aquáticos ao longo do século XIX (Rodrigues, 2012).

Já na década de 1970, a consciência ambiental começou a transformar o setor. A elevada carga poluente dos efluentes líquidos provenientes da indústria de curtumes passou a ser um dos principais desafios, levando à adoção de normas ambientais mais exigentes. A necessidade de respeitar padrões de qualidade ambiental impulsionou a modernização de processos e a procura por soluções mais sustentáveis, como a minimização do uso de substâncias perigosas, a reutilização de banhos e o tratamento adequado de águas residuais.

Assim, a história do couro acompanha o próprio percurso da civilização, evoluindo de um material de subsistência para um produto industrial de elevado valor económico e tecnológico, cuja produção moderna exige uma abordagem ambientalmente consciente e tecnologicamente inovadora.

2.2. Indústria de curtumes em Portugal

Em Portugal, a indústria de curtumes possui uma longa e consolidada tradição, assumindo particular relevância na região Centro do país. O concelho de Alcanena destaca-se como o principal polo nacional deste setor, concentrando um número significativo de unidades industriais ligadas à transformação de peles.

Em 2017, estavam registadas 103 empresas dedicadas à atividade de curtimenta e acabamento de peles em território nacional. Destas, 95 exerciam a sua atividade na curtimenta e acabamento de peles sem pelo, enquanto 8 dedicavam à curtimenta de peles com pelo (SIR - Sistema de Indústria Responsável, 2020).

Embora se tenha verificado uma ligeira diminuição no número total de empresas ao longo da última década, o setor evidenciou um desempenho positivo noutros indicadores. Nomeadamente, registou-se um crescimento no volume de negócios e no número de trabalhadores ao serviço das empresas, refletindo uma tendência de modernização e de investimento na adoção de boas práticas ambientais, bem como na melhoria da qualidade dos processos e produtos.

Estes dados evidenciam o esforço contínuo da indústria portuguesa dos curtumes na adaptação às exigências regulamentares e de mercado, afirmando-se como um setor resiliente, inovador e cada vez mais orientado para a sustentabilidade e a competitividade internacional.

2.3. Processo produtivo da Indústria dos Curtumes

O processo produtivo da indústria dos curtumes consiste num conjunto complexo de operações físico-químicas e mecânicas destinadas à transformação das peles dos animais em couro, um material estável, resistente à decomposição e com propriedades adequadas para diversas aplicações industriais e comerciais. Este processo pode variar ligeiramente consoante o tipo de pele (bovino, caprino, ovino, etc.) e o produto final pretendido, mas em termos gerais é dividido em seis grandes etapas: receção, ribeira, curtume, tingimento e engorduramento, secagem e acabamento (CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, 2021).

As operações iniciais (receção, ribeira, curtume, tingimento e engorduramento) carecem de várias lavagens e são executadas predominantemente em tambores rotativos, denominados fulões, onde a agitação contínua assegura uma distribuição homogénea dos produtos aplicados (CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, 2021).

A Figura 2.1, apresentada ilustra de forma esquemática as principais etapas do processo produtivo na indústria de curtumes, desde a receção das peles até ao acabamento final. Este processo é composto por várias fases interdependentes, cada uma com funções específicas e essenciais para a transformação da pele bruta em couro utilizável. Este fluxo produtivo, evidencia a complexidade e o rigor técnico do setor de curtumes, onde cada etapa desempenha um papel crítico para garantir a qualidade do produto final, bem como a sustentabilidade do processo.



Figura 2.1- Exemplo geral do processo produtivo descrito.

2.3.1. Receção

As peles chegam às fábricas em estado fresco, salgado ou seco. Nessa fase, são inspecionadas para avaliar a sua qualidade e separadas de acordo com a origem e características, como se pode observar pela Figura 2.2. As peles frescas devem ser imediatamente conservadas, geralmente por salga, para evitar a degradação microbiológica. A salga consiste na aplicação de sal grosso (cloreto de sódio) com o objetivo de desidratar parcialmente a pele e inibir a proliferação bacteriana.



Figura 2.2 - Separação das peles por lotes, origem e peso (SpainLeather, 2025).

2.3.2. Ribeira

A ribeira é a primeira fase húmida do processo e visa a remoção das impurezas naturais da pele. As peles são submetidas a uma série de operações físico-químicas e mecânicas com o objetivo de prepará-las para o curtume, como se pode ver pela Figura 2.3. Esta fase inclui etapas como o *molho*, que consiste na imersão das peles num banho aquoso para hidratação e remoção de impurezas, como sangue, sujidades e conservantes; o *caleiro*, onde as peles são tratadas em meio alcalino para depilação e relaxamento da estrutura fibrosa; e a *descarna mecânica*, que remove mecanicamente gorduras e tecidos subcutâneos aderentes. Após estas operações, as peles encontram-se no denominado estado "tripa", prontas para as etapas subsequentes do processo de curtimenta.



Figura 2.3 - Fase em que a pele é submetida a uma série de processos físico-químicos e operações mecânicas (Curtume Cobrasil, 2025).

2.3.3. Curtume

Na fase de curtume, as peles são submetidas a um conjunto sequencial de operações físico-químicas, com o objetivo de lhes conferir estabilidade térmica, resistência mecânica e durabilidade. O tratamento inicia-se pela *desencalagem*, onde se reduz o pH até cerca de 8, através da adição de ácidos (como o sulfúrico ou fórmico); e se introduzem enzimas proteolíticas, que ajudam a eliminar proteínas não colagénicas e a melhora a limpeza da pele. Segue-se a *piquelagem*, onde se ajusta o pH entre 2,5 e 4,5 mediante soluções ácidas e salinas, preparando a estrutura da pele para a introdução do agente de curtimenta. A operação de *curtume* propriamente dita é então realizada, normalmente no mesmo banho, utilizando agentes minerais, como sais de crómio, ou orgânicos, como extratos vegetais, dependendo das propriedades finais pretendidas – esta etapa é crítica para conferir ao couro a sua resistência biológica e térmica. Após esta etapa, ocorre o *escorrimento*, onde a pele é

espremida mecanicamente, por forma a remover o excesso de água. Deste processo resultam peles com a designação comercial *wet-blue* (curtimento com crómio) ou *wet-white* (curtimento isento de crómio), ver Figura 2.4 que seguem para o *recurtume*, onde se ajustam mais finamente as características desejadas para o produto final (CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, 2021).



Figura 2.4 – Diferentes tipos de pele (Biocouro, 2025).
(esquerda) Pele Wet-Blue (direita) Pele Wet-White

2.3.4. Tingimento e Engorduramento

As fases de tingimento e engorduramento marcam as últimas etapas dos tratamentos físico-químicos em meio aquoso do processo produtivo. O tingimento tem como principal objetivo conferir cor à pele através da aplicação de corantes específicos, sendo necessário recorrer ao ácido fórmico para ajudar a fixar a pele, este ácido é o mais utilizado devido à sua eficácia e propriedades químicas, ver Figura 2.5. Segue-se o engorduramento, essencial para a lubrificação das fibras do couro e para ajustar a sua macieza e toque final, realizado com o auxílio de agentes engordurantes, que permanecem em contacto com a pele durante um período que pode variar entre 30 e 90 minutos.



Figura 2.5 - Máquina de tingimento (Melanda, 2020).

2.3.5. Secagem

Terminadas as fases de tingimento e engorduramento das peles, cessam os tratamentos em meio aquoso, dando-se início às etapas mecânicas e de acabamento a seco (CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, 2021).

O processo de secagem pode ser realizado por diferentes métodos: estiragem ao ar, vácuo ou estufas controladas. A secagem visa reduzir o teor de humidade a níveis seguros, sem comprometer a qualidade do material, ver Figura 2.6.



Figura 2.6 -Exemplo de uma máquina de secagem do couro (Gemata, 2025).

2.3.6. Acabamento

Nesta fase final, o couro é submetido a operações mecânicas e químicas para melhorar o aspeto, toque, resistência e impermeabilidade. Os acabamentos podem incluir a aplicação de pigmentos, vernizes, resinas, estampagem e prensagem. O acabamento depende do tipo de couro pretendido (para calçado, estofos, vestuário, etc.).

2.4. Águas residuais geradas no processo

A água desempenha um papel central na indústria dos curtumes, não só como meio de transporte e de reação química, mas também como veículo de calor e agente de limpeza. De forma geral, estima-se que sejam consumidos entre 25 a 40 m³ de água por tonelada de pele processada, podendo este valor variar em função da tecnologia utilizada, do tipo de pele e do grau de reutilização dos banhos (CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro, 2015).

A maioria das operações que compõem o processo produtivo são realizadas em meio húmido, particularmente nas fases da ribeira, curtume, recurtume e tingimento. A água é utilizada para:

- Reidratar peles (remolho);
- Transportar agentes químicos (caleiro, piquelagem, curtume, tingimento);
- Lavar resíduos sólidos e químicos;
- Ajudar na termorregulação dos banhos reacionais;
- Facilitar o amolecimento e abertura da estrutura fibrosa da pele.

Cada etapa do processo gera efluentes com características próprias, sendo possível identificar correntes distintas de águas residuais, com cargas orgânicas, inorgânicas ou químicas específicas:

- **Águas de molho:** Elevada carga orgânica, tensioativos, sangue, fezes e restos de conservantes;

- **Águas de caleiro:** Altamente alcalinos, ricos em sulfuretos, sólidos em suspensão e gorduras saponificadas;
- **Águas da desengalagem e piquelagem:** Ácidas, com sais dissolvidos (principalmente cloreto de sódio) e vestígios de tensoativos;
- **Efluentes da curtimenta:** Contêm cromo trivalente (Cr^{3+}), com risco de oxidação para Cr^{6+} se mal controlado;
- **Águas de recurtume, tingimento e engorduramento:** Com corantes, resinas, gorduras, aminas e outros compostos orgânicos.

A segregação das águas residuais por tipo de contaminação é uma prática recomendada para otimizar o tratamento e facilitar a recuperação de certos compostos (como o cromo). Por exemplo:

- **A segregação dos banhos de caleiro e cromo** permite o tratamento físico-químico específico e eventual recirculação.
- **Águas de lavagem e drenagem geral** podem ser enviadas para os sistemas de tratamento biológico, após homogeneização.

De acordo com Religa & Kaźmierczak (2023), esta abordagem permite reduzir a carga poluente enviada à ETAR, melhorar o desempenho dos sistemas de tratamento e potenciar a economia circular no setor. A água tratada pode ser reutilizada nos processos não críticos, como lavagens e operações de recirculação (Jang et al., 2017), diminuindo o consumo de água potável e contribuindo para a conservação dos recursos hídricos (Religa & Kaźmierczak, 2023) e a recuperação de cromo e outros compostos permite a sua reintegração nos processos produtivos, reduzindo a dependência de recursos externos e minimizando a geração de resíduos perigosos.

2.5.Sistemas de tratamento de águas residuais na indústria dos curtumes

A indústria dos curtumes é reconhecida pela sua elevada carga poluente, resultante de processos que envolvem substâncias químicas complexas e matéria orgânica em abundância. Consequentemente, a gestão eficiente das águas residuais é crucial para minimizar os

impactos ambientais e cumprir as exigências legais. As ETAR associadas a esta indústria podem ser classificadas em dois grandes grupos, consoante o destino final dos efluentes tratados, nomeadamente as ETAR com descarga para meio hídrico e as ETAR onde os efluentes tratados não são imediatamente rejeitados no meio hídrico, sendo encaminhados para um sistema de reutilização ou transferidos para tratamento complementar externo (Município de Alcanena, 2021).

Os principais desafios na gestão de efluentes industriais dos curtumes incluem a variabilidade das cargas poluentes, a toxicidade de certos compostos (como Cr^{3+}), e a formação de odores (sulfuretos).

A escolha entre descarregar os efluentes tratados no meio hídrico ou na rede municipal depende de vários fatores, como a localização da unidade industrial, a capacidade das infraestruturas existentes e os custos associados ao tratamento. Independentemente da opção escolhida, é fundamental que as ETAR sejam projetadas e operadas de forma a garantir a eficiência do tratamento e a proteção do ambiente.

2.5.1. ETAR com descarga para coletor municipal

Algumas unidades industriais dispõem de ETAR própria e optam por tratar os seus efluentes até um nível que permita a sua descarga na rede de saneamento municipal, sendo posteriormente encaminhados para ETAR's urbanas. Neste cenário, é essencial que os efluentes industriais sejam pré-tratados para garantir que não comprometem o funcionamento das ETAR municipais.

A Dias Ruivo, Lda., localizada em Avintes, e a J.R. Fontes & Filhos, Lda., situada em Valongo, são exemplos de empresas que implementaram sistemas de tratamento para os efluentes resultantes do seu processo produtivo. A natureza complexa destes efluentes exige, contudo, soluções técnicas mais avançadas do que as implementadas, ajustadas às suas características específicas e ao rigor dos parâmetros de qualidade estabelecidos.

A ETAR da empresa Dias Ruivo, Lda. é composta por um sistema de tratamento que inclui homogeneização do efluente, coagulação/floculação com recurso a reagentes químicos, tratamento biológico em leitos percoladores e uma etapa final de fitorremediação com plantas aquáticas. A maior parte da carga poluente presente nos efluentes tem origem na fase

de recurtume, particularmente nos banhos de neutralização, tingimento e engorduramento (Santos Águeda, 2024).

No âmbito da estratégia da empresa para reforçar a sustentabilidade ambiental das suas operações, foi considerada a possibilidade de encaminhar as águas residuais tratadas para o sistema público de saneamento, concretamente para a ETAR de Febros, sob gestão da SIMDOURO. A avaliação técnica realizada demonstrou uma elevada eficiência na remoção de SST, com um desempenho de 95%, e um pH final dentro dos limites definidos no Título Único Ambiental (TUA), confirmando a eficácia do sistema nas etapas convencionais de tratamento (Santos Águeda, 2024). Contudo, a análise semanal do efluente revelou que, embora os parâmetros SST e pH estivessem conformes, outros indicadores de poluição apresentaram valores significativamente elevados no efluente tratado: a CQO atingiu 957 mg O₂/L, o teor de azoto total foi de 62 mg N/L e o carbono orgânico total (COT) registou 298 mg/L. Estes valores excedem o que seria expectável para uma descarga em coletor municipal, o que limita a viabilidade do encaminhamento para a rede pública sem tratamento adicional.

Com o objetivo de otimizar o desempenho global da ETAR e garantir a compatibilidade com os requisitos do sistema público, foram avaliadas soluções técnicas complementares para reforço da remoção de compostos orgânicos e azotados. Foram testadas três abordagens: oxidação avançada com reagente de Fenton, adsorção com carvão ativado e intensificação do arejamento. A aplicação do processo de Fenton ao efluente bruto demonstrou uma eficiência de remoção de 70% na CQO e 74% no COT, sob condições otimizadas. A adsorção com carvão ativado Norit RX 3 revelou-se particularmente eficaz, com 95% de remoção da CQO após 48 horas. Já o reforço do arejamento contribuiu positivamente, com reduções de 55% na CQO e 45% nos SST (Santos Águeda, 2024).

Em síntese, embora a ETAR da Dias Ruivo revele um desempenho robusto nas etapas convencionais, a integração de processos complementares, como a oxidação com reagente de Fenton ou a adsorção com carvão ativado, revela-se essencial para atingir os requisitos de qualidade exigidos pela SIMDOURO e garantir a viabilidade técnica e legal da descarga no sistema público de saneamento (Santos Águeda, 2024).

A ETAR da empresa J.R. Fontes & Filhos, Lda. trata as águas residuais resultantes do processo de curtumes, especialmente das fases de recurtume, tingimento e engorduramento.

Após o tratamento físico-químico interno, que inclui etapas de homogeneização, coagulação/floculação, decantação e filtração, o efluente é descarregado para o coletor municipal, estando sujeito aos Valores Limite de Emissão (VLE) definidos pelo Aviso n.º 5505/2015 (Município de Valongo, 2015). No entanto, verificou-se que a CQO do efluente tratado ultrapassava o VLE (valores entre 1700 e 1900 mg O₂/L, face ao limite de 1100 mg O₂/L) (Carneiro, 2020).

Neste âmbito, testaram-se duas tecnologias de tratamento terciário – ultrafiltração por membranas e oxidação com reagente de Fenton – na tentativa de melhorar as características finais da água residual. O processo membranar não se mostrou eficaz na redução da CQO, mas o processo de Fenton, realizado em condições controladas de pH e temperatura, permitiu uma remoção de 95% da CQO. Embora os ensaios tenham decorrido em ambiente laboratorial, os resultados indicam que a aplicação do processo de Fenton poderá ser uma solução viável para garantir o cumprimento dos limites legais de descarga e melhorar a eficiência da ETAR existente (Carneiro, 2020).

2.5.2. ETAR com descarga para o meio hídrico

Estas instalações são projetadas para tratar os efluentes industriais até níveis que permitam a sua descarga direta no meio hídrico, como rios ou ribeiras, respeitando os VLE estabelecidos na legislação (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Valores Limite de Emissão estabelecidos na legislação.

Parâmetros	VLE (D.L n° 152/97)	VLE (D.L n°236/98)
pH (Escala Sorenson)	-	6-9
CQO (mg O ₂ /L)	125	150
SST (mg/L)	35	60
Óleos e Gorduras (mg/L)	-	15
Sulfuretos (mg S/L)	-	1
Crómio (mg Cr/L)	2	1
Cloretos (mg/L)	N/A	N/A

Um exemplo de referência é a ETAR de Alcanena, que recebe e trata efluentes provenientes de várias unidades industriais de curtumes, bem como águas residuais domésticas geradas na região. Esta instalação possui uma capacidade de tratamento de cerca de 10.000 m³ por

dia, correspondendo a uma carga orgânica equivalente a aproximadamente 400.000 habitantes.

A composição média de efluentes que chega à ETAR é de:

- 80% de Águas Residuais Industriais (ARI) – provenientes maioritariamente da indústria dos curtumes, ricas em matéria orgânica, crómio, sulfuretos e outros contaminantes específicos do setor.
- 20% de Águas Residuais Domésticas (ARD) – resultantes das atividades domésticas das populações servidas.

Em função da tipologia das unidades industriais, o efluente gerado sofre um tratamento preliminar, antes de ser descarregado no coletor municipal. O regulamento nº 738/202 do município de Alcanena classifica as unidades do setor dos curtumes de acordo com a natureza e extensão dos seus processos produtivos, identificando seis categorias principais (Município de Alcanena, 2021):

- **Classe 1:** Unidades que processam maioritariamente operações de *ribeira*;
- **Classe 2:** Processamento da pele em bruto – *ciclo completo crómio*;
- **Classe 2A:** Como a Classe 2, mas sem *depilação e caleiro*;
- **Classe 3:** Processamento da pele em bruto – *ciclo completo vegetal* ou outros processos alternativos;
- **Classe 3A:** Como a Classe 3, mas sem *depilação e caleiro*;
- **Classe 4:** Unidades que apenas realizem *recurrume, tingimento e acabamentos*.

Esta tipificação permite adaptar as exigências de tratamento à carga poluente expectável de cada unidade, promovendo a eficácia do sistema coletivo (Figura 2.7).

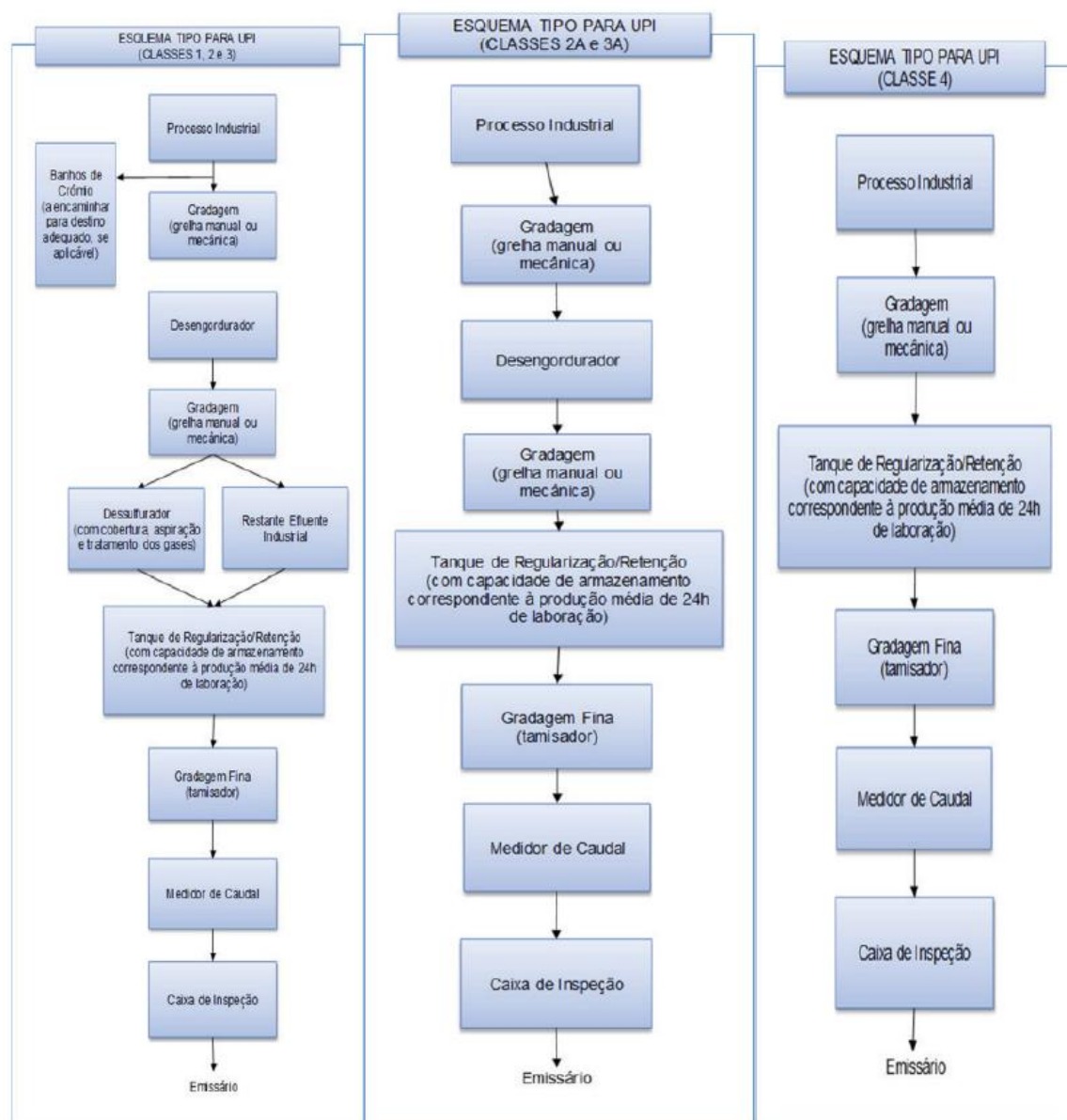


Figura 2.7 - Esquema de implementação de U.P.I no saneamento industrial (Município de Alcanena, 2021)

As Unidades de Pré-Tratamento Individuais (UPI) são instaladas nas próprias unidades industriais, sendo concebidas com o objetivo de garantir que os efluentes gerados respeitam os valores máximos admissíveis antes da sua descarga no sistema público de saneamento. Estas unidades desempenham um papel fundamental na proteção do sistema coletivo, ao permitirem a redução da carga poluente global — nomeadamente em parâmetros como a CQO, os sólidos em suspensão e os óleos —, bem como a eliminação ou minimização de contaminantes específicos como os sulfuretos e o crômio, frequentemente presentes nas águas residuais da indústria de curtumes. Paralelamente, asseguram a regularização dos caudais afluentes, prevenindo picos de descarga que possam comprometer o funcionamento da ETAR. A conceção, construção, operação e manutenção das UPI é da responsabilidade

de cada utilizador industrial, sendo obrigatória a validação técnica da sua tipologia e capacidade por parte da entidade gestora — a AQUANENA. Entre os componentes habitualmente exigidos nestas unidades destacam-se os sistemas de dessulfuração, essenciais no tratamento de banhos de caleiro; os equipamentos de flotação ou decantação; os filtros com malhas finas, instalados na saída das UPI para reter partículas sólidas; e os tanques de retenção e homogeneização, que devem ser dimensionados para armazenar, no mínimo, 24 horas de produção de efluente, garantindo assim uma descarga estabilizada. O funcionamento destas unidades pode ser alvo de auditorias e campanhas de amostragem por parte da entidade gestora, sendo os respetivos encargos financeiros suportados pelo utilizador, exceto em situações legalmente previstas em contrário.

O esquema de tratamento da ETAR de Alcanena encontra-se representado na figura 2.8. O processo da fase líquida é segmentado em diferentes fases – primária, secundária e terciária – com o objetivo de remover os principais contaminantes, incluindo matéria orgânica, crómio e sulfuretos, garantindo assim a conformidade com os parâmetros ambientais legalmente exigidos. Este rigor é especialmente necessário dada a elevada carga poluente dos efluentes industriais de curtumes.

À entrada da ETAR de Alcanena ocorre a receção dos efluentes industrial e doméstico, provenientes de redes de drenagem separativas, sendo encaminhados para linhas de tratamento distintas. Após a elevação hidráulica, o efluente industrial é sujeito a um conjunto de operações de pré-tratamento, iniciando-se pela gradagem (2), destinada à remoção de sólidos grosseiros, seguida de tamisação (3), para retenção de sólidos de menor dimensão. Subsequentemente, o efluente é conduzido à etapa de desarenação e desengorduramento (4), onde são removidas areias e gorduras, respetivamente. Estas operações decorrem em dois canais paralelos, sendo os resíduos resultantes encaminhados para destino final em aterro.

A instalação dispõe ainda de uma linha complementar associada à obra de entrada do efluente industrial, que opera em período noturno (entre a 1h e as 3h), permitindo o tratamento específico dos efluentes resultantes da operação de caleiro da indústria de curtumes. Devido à elevada concentração de sulfuretos, estes efluentes são previamente submetidos a um tratamento de oxidação com oxigénio puro, promovendo a sua conversão antes da entrada no tratamento biológico (Matos José Saldanha, 2021).



Figura 2.8 - Esquema da ETAR de Alcanena (Aquanena, 2025).

- | | | |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1. Elevação do efluente doméstico | 5. Primeiro tratamento biológico | 9. Decantação secundária |
| 2. Elevação do efluente industrial | 6. Tratamento físico-químico | 10. Filtração por vidro ionizado |
| 3. Tamisadores | 7. Decantação primária | 11. Tratamento de lamas |
| 4. Desarenador/desengordurador | 8. Segundo tratamento biológico | |

O tratamento biológico do efluente industrial é realizado através de um sistema de lamas ativadas em dois estágios. No primeiro estágio (5), o efluente proveniente do pré-tratamento é encaminhado para dois tanques de equalização, operando em paralelo e equipados com sistemas de arejamento por difusão. Nesta etapa ocorre a homogeneização do efluente e a redução da carga orgânica. Os tanques encontram-se cobertos, sendo o ar extraído encaminhado para tratamento de desodorização.

De seguida, o efluente é sujeito a tratamento físico-químico (6), com adição de cal, cloreto férrico e polieletrólito. A adição de cal e coagulante promove o aumento do pH, favorecendo a precipitação de metais, nomeadamente o crómio, bem como a remoção de fósforo. O floculante instiga a agregação das partículas, facilitando a sua sedimentação. O primeiro estágio termina com a separação sólido-líquido em decantadores primários (7), onde ocorre a sedimentação das lamas. Uma fração destas lamas é recirculada para montante do processo, enquanto o excedente é encaminhado para a linha de tratamento de lamas.

O efluente clarificado segue posteriormente para uma câmara de repartição de caudal, onde é misturado com o efluente doméstico e distribuído por três linhas paralelas do segundo estágio biológico (8). Este estágio baseia-se igualmente num processo de lamas ativadas, integrando, em cada linha, uma zona anóxica seguida de três reatores aeróbios. Inicialmente ocorre a desnitrificação em condições anóxicas, seguida da nitrificação e da oxidação aeróbia da matéria orgânica. O sistema inclui recirculação interna de nitratos da zona aeróbia para a zona anóxica, otimizando a remoção de azoto (Matos José Saldanha, 2021).

Após o tratamento biológico, o efluente é conduzido aos decantadores secundários, onde se efetua nova separação sólido-líquido. Parte das lamas é recirculada para o início do segundo estágio, enquanto o excedente é recirculado para o início do primeiro estágio.

Após a decantação secundária, o efluente tratado é submetido a uma etapa terciária de filtração através de filtros de vidro ionizado (Matos José Saldanha, 2021). De acordo com a informação disponível, esta etapa destina-se sobretudo a reforçar a remoção de SST, considerado um parâmetro crítico para o cumprimento dos limites estabelecidos na licença de rejeição. A filtração permite a retenção de partículas finas remanescentes das etapas anteriores, contribuindo para a melhoria da qualidade do efluente final. Não foi possível identificar, com detalhe, o impacto desta etapa sobre outros parâmetros de qualidade (ETAR Alcanena, 2021).

O efluente tratado é descarregado no meio hídrico (Ribeira do Carvalho), cumprindo os limites legais. As lamas geradas durante os tratamentos são espessadas e desidratadas mecanicamente antes da sua deposição em aterro (Aquanena, 2022).

3. A eletrocoagulação

A EC tem-se afirmado como uma tecnologia inovadora e eficiente no tratamento de águas residuais industriais, destacando-se pela sua capacidade de remover uma ampla gama de poluentes com reduzida necessidade de reagentes químicos. Este capítulo apresenta os fundamentos teóricos e operacionais da EC, detalhando os mecanismos envolvidos na remoção dos contaminantes, a configuração típica dos sistemas utilizados, os principais parâmetros operacionais que influenciam o processo e a sua aplicação em métodos combinados. A compreensão destes aspetos é essencial para avaliar o potencial da EC como solução sustentável e eficaz no contexto do tratamento de efluentes complexos. Além disso, disponibiliza-se uma visão geral da aplicação atual da eletrocoagulação no tratamento de águas residuais industriais, nomeadamente na indústria de curtumes.

3.1. Fundamentos da eletrocoagulação

A EC promove a remoção de poluentes através da geração *in situ* de coagulantes metálicos, combinando princípios da eletroquímica e da coagulação química. O processo baseia-se na aplicação de uma corrente elétrica entre elétrodos metálicos submersos na água residual. Geralmente, utilizam-se elétrodos de alumínio ou ferro, devido à sua capacidade de gerar iões mais eficazes. No ânodo (polo positivo), ocorre a oxidação do metal, libertando iões metálicos (Al^{3+} ou $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) que, ao reagirem com os iões hidroxilo (OH^-) presentes na água, formam hidróxidos metálicos insolúveis (Equações 1 a 4). Estes hidróxidos atuam como agentes coagulantes, promovendo a desestabilização e agregação das partículas coloidais presentes na água. Simultaneamente, no cátodo (polo negativo), dá-se a redução da água, produzindo gás hidrogénio, e iões hidroxilo (Equação 5). O gás hidrogénio gerado forma bolhas que aderem aos flocos formados, promovendo a sua ascensão à superfície (flotação), facilitando a separação dos poluentes do meio aquoso. Este mecanismo contribui para a remoção eficiente dos contaminantes, especialmente nos efluentes industriais complexos (Figura 3.1.).

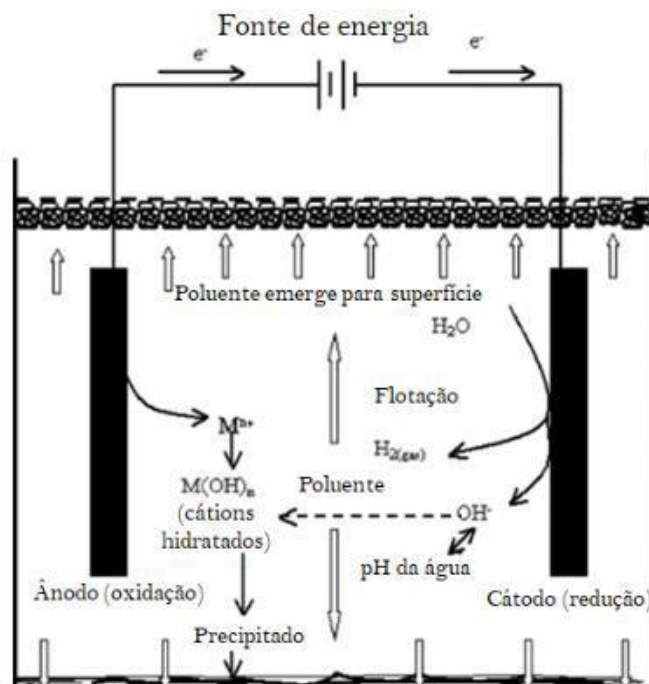
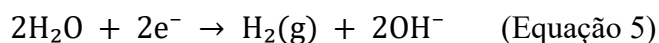


Figura 3.1 - Esquema do processo de EC (Adaptado de Mollah *et al.*, 2004).

- **Para elétrodos de alumínio:**



- **Para elétrodos de ferro:**



A escolha do material dos elétrodos na EC está intrinsecamente ligada às propriedades físico-químicas do efluente a tratar, condicionando diretamente a natureza e a qualidade dos coagulantes formados e influenciando diretamente a eficiência do processo, o consumo energético e a estabilidade operacional. No caso de efluentes, caracterizados por elevada carga orgânica, cor intensa e presença de metais pesados, o ferro apresenta vantagens adicionais, dado que os hidróxidos de ferro possuem elevada afinidade para a adsorção de compostos orgânicos e metais. Para além dos metais tradicionalmente utilizados, têm sido estudados diversos materiais alternativos, como o aço inoxidável, o titânio, a grafite e ligas

metálicas, os quais apresentam um potencial significativo em aplicações específicas. Estes materiais destacam-se pela sua resistência à corrosão, menor tendência à passivação e capacidade de operar de forma eficiente nos ambientes com elevada condutividade ou presença de compostos agressivos. Alguns autores têm demonstrado que a escolha de materiais com maior área superficial e propriedades eletroquímicas favoráveis podem melhorar significativamente a formação de flocos, reduzir o volume de lamas geradas e prolongar a vida útil dos elétrodos (Emamjomeh & Sivakumar, 2009; Kobya et al., 2003), contribuindo para uma operação mais sustentável e económica.

A eficácia da EC no tratamento de águas residuais deve-se à atuação simultânea de diversos mecanismos físico-químicos que contribuem para a remoção de poluentes, tanto orgânicos como inorgânicos. Estes mecanismos operam de forma sinérgica ao longo do processo e são influenciados pelas condições operacionais, pela composição do efluente e pelo tipo de eletrodo utilizado. A sua complementaridade assegura a eficácia do método, mesmo com elevadas concentrações de poluentes. Identificam-se os seguintes mecanismos:

- **Desestabilização das partículas coloidais:** grande parte dos poluentes nos efluentes industriais encontra-se sob a forma de coloides eletricamente estáveis, cuja carga superficial impede a sua aglomeração natural. Com a aplicação da corrente elétrica, iões metálicos, como Fe^{3+} ou Al^{3+} , são libertados no ânodo e funcionam como coagulantes primários, neutralizando as cargas dos coloides e permitindo a sua aglomeração (Espinoza-Quñones et al., 2009).
- **Formação de hidróxidos metálicos e floculação:** os coagulantes gerados reagem com os iões OH^- , formando hidróxidos metálicos, como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$, que precipitam como flocos com grande área superficial e elevada capacidade de adsorção (Chen, 2004). Estes flocos promovem a agregação das partículas anteriormente desestabilizadas e facilitam a separação por sedimentação ou flotação (Mollah et al., 2001).
- **Adsorção:** os flocos de hidróxidos metálicos atuam como adsorventes dos compostos orgânicos (como fenóis e corantes) e dos metais pesados (como Cr^{6+} , Zn^{2+} ou Cu^{2+}). Além disso, os iões metálicos libertados nos elétrodos podem formar complexos estáveis com certos poluentes, contribuindo para a sua remoção por precipitação ou incorporação nos flocos (Meena et al., 2024).

- **Precipitação química:** a formação de compostos insolúveis, como Cr(OH)_3 , constitui um mecanismo importante, especialmente na remoção de metais. A eficiência deste processo é fortemente dependente do pH, sendo que a maioria dos hidróxidos metálicos precipita em intervalos de pH entre 6 e 8 (Espinoza-Quiñones et al., 2009; Mollah et al., 2001)

3.2. Instalações de eletrocoagulação

O *design* do sistema deve ter em consideração múltiplos fatores, incluindo o volume de efluente a tratar, a natureza dos poluentes, a condutividade da solução, e os parâmetros operacionais como pH, corrente elétrica e tempo de residência.

A escolha do tipo de reator é um dos primeiros passos na configuração da instalação. Os sistemas de EC podem ser operados em modo descontínuo (*batch*) ou contínuo (*flow-through*).

A Figura 3.1 ilustra um exemplo típico de reator de EC em modo descontínuo, frequentemente utilizado nos estudos laboratoriais. Este tipo de reator caracteriza-se por operar com um volume fixo de água residual, o qual é tratado durante um determinado período, sendo posteriormente descarregado, antes de iniciar um novo ciclo de tratamento (Koby et al., 2003; Mollah et al., 2004).

A simplicidade do seu *design* e operação, bem como o controlo rigoroso das condições de processo — como o tempo de residência, corrente aplicada, pH e concentração de poluentes — tornam os reatores descontínuos particularmente atrativos para a otimização de parâmetros no tratamento de águas residuais complexas.

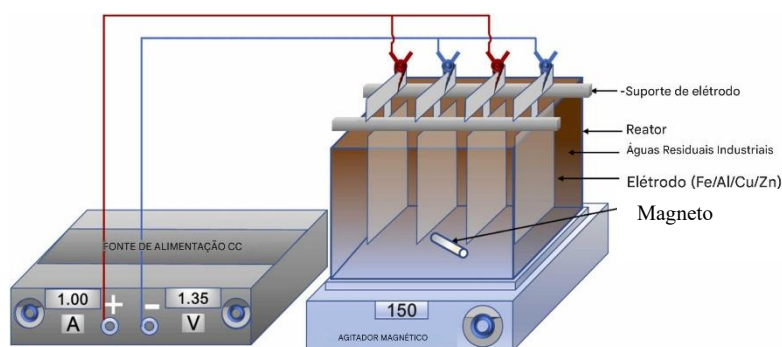


Figura 3.2 - Exemplo de um esquema de fluxo descontínuo (Adaptado de Patel et al., 2025).

Os reatores em modo contínuo são projetados para permitir o tratamento ininterrupto das águas residuais, sendo mais adequados para aplicações de maior escala, onde o caudal de efluente é elevado e constante. Neste tipo de sistema, o afluente entra continuamente no reator, enquanto o efluente tratado é simultaneamente extraído, garantindo um processo dinâmico e eficiente (Mollah et al., 2004).

A principal vantagem dos reatores contínuos reside na sua capacidade de operação estável e na maior produtividade, reduzindo o tempo de paragem e os custos operacionais associados ao tratamento por partes. Estes sistemas requerem, contudo, um controlo rigoroso das variáveis de processo — como o tempo de residência, densidade da corrente e um efluente de alimentação homogêneo, que apresente uma composição e propriedades estáveis, a nível de CQO, SST, metais pesados ou compostos orgânicos— para assegurar uma remoção eficiente dos poluentes (Koby et al., 2006).

Em termos construtivos, os reatores contínuos podem apresentar uma configuração em série ou em regime de fluxo pistão, com elétrodos fixos dispostos ao longo do percurso do efluente, favorecendo a formação e contacto dos coagulantes com os contaminantes, como se pode ver pela figura 3.3.

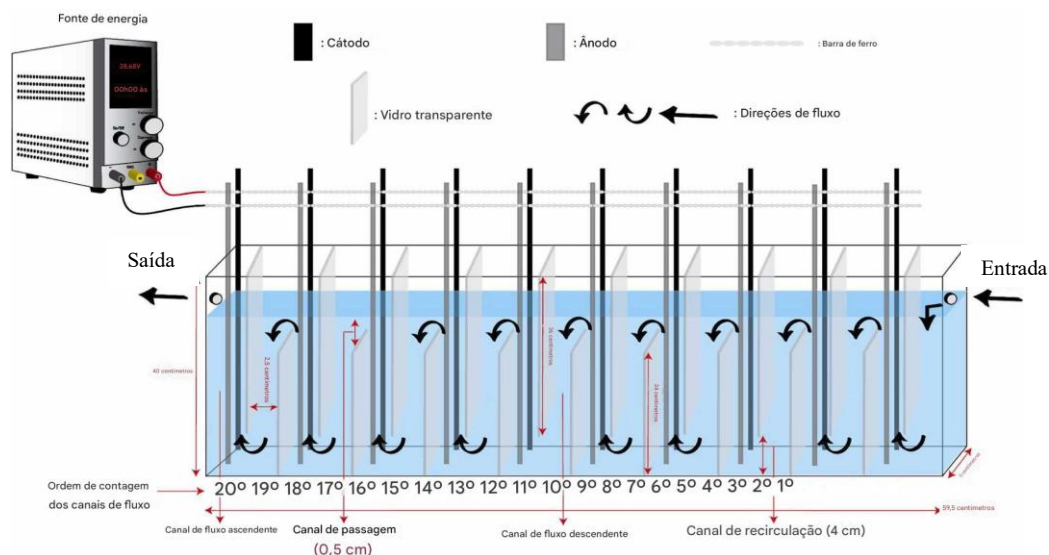


Figura 3.3 - Exemplo de uma configuração de fluxo contínuo (Adaptado de Salinas-Echeverría et al., 2023).

3.2.1 Influência dos parâmetros de projeto e de operação na eletrocoagulação

Como referido anteriormente, os elétrodos assumem um papel central no processo de EC. Além do **material** usado (Subcapítulo 3.1), a **geometria**, o **tamanho**, a **espessura** e a **forma** dos elétrodos, o **espaçamento** entre eles e a **escolha da configuração elétrica** influenciam

significativamente a eficiência do processo, o consumo energético e a formação de lamas (Patel et al., 2025).

A **geometria dos elétrodos** constitui um fator determinante no desempenho do processo de eletrocoagulação, influenciando diretamente a área superficial efetivamente disponível para reação, a hidrodinâmica do sistema e a distribuição do campo elétrico. As configurações mais comuns incluem elétrodos planos, planos perfurados, e em malha, sendo que estas últimas permitem aumentar a área específica de contacto com o eletrólito e melhorar a circulação do fluido, potenciando a eficiência dos mecanismos de coagulação, agregação e flotação. De um modo geral, o aumento da área superficial exposta ao eletrólito favorece a dissolução anódica e a consequente libertação de iões metálicos, promovendo a formação de espécies coagulantes e intensificando a remoção de poluentes. No entanto, este parâmetro deve ser analisado de forma integrada, nomeadamente em função do volume de efluente tratado, da configuração do reator e das características do afluente, sendo mais adequado considerar razões como a área ativa por unidade de volume (m^2/m^3), em vez de valores absolutos isolados. Neste contexto, Abdallah S. Mohammed et al. (2021) reportam a aplicação da EC no tratamento de águas residuais têxteis, recorrendo a elétrodos de ferro com dimensões de **15,3 × 5,1 × 0,084 cm** e área ativa submersa de **25,84 cm²**. Os ensaios foram conduzidos num reator de vidro com volume total de **440 mL**, utilizando **250 mL** de água residual por ensaio, sob agitação magnética constante de **600 rpm** e com espaçamento entre elétrodos de **3,2 cm**. A água residual tratada correspondeu a uma amostra única que, de acordo com os autores, apresentava concentrações muito elevadas de CQO, cor, salinidade e SST, fatores que condicionam diretamente a eficiência da EC. Os resultados apresentados indicaram eficiências de remoção superiores a 85%, dependendo das condições operatórias testadas, nomeadamente de pH, tempo de operação e densidade de corrente. Embora as geometrias planas sejam frequentemente adotadas pela sua simplicidade construtiva e facilidade de operação, soluções como elétrodos perfurados ou em malha podem oferecer vantagens ao nível da transferência de massa e da área específica disponível, contribuindo para uma maior eficiência global do processo, desde que devidamente dimensionadas em função do sistema de tratamento (Emamjomeh & Sivakumar, 2009).

O **tamanho e a espessura dos elétrodos** influenciam diretamente a área eletroativa disponível e, consequentemente, a taxa de dissolução anódica. Em estudos à escala laboratorial, é comum a utilização de elétrodos com dimensões na ordem dos **15 × 13 cm** e espessuras entre **1 e 2 mm**, aplicados a reatores descontínuos com volumes típicos entre **0,5**

e 2 L. Nestas condições, estas dimensões permitem assegurar uma área ativa adequada para a geração de espécies coagulantes, mantendo simultaneamente resistência mecânica e durabilidade operacional (AlJaberi, 2023). Importa, no entanto, salientar que a relevância destes valores depende da área ativa total instalada no reator e da sua relação com o volume de efluente tratado, sendo este um parâmetro determinante na eficiência do processo. Neste contexto, a literatura evidencia que a razão entre a área do eletrodo e o volume do reator constitui um parâmetro-chave no dimensionamento e na extrapolação de sistemas de EC (Kabdaşlı et al., 2012). A utilização de eletrodos planos é predominante nos estudos laboratoriais e piloto, pela sua simplicidade construtiva, embora configurações com maior rugosidade superficial ou geometrias modificadas possam contribuir para o aumento da área eletroativa e melhoria do desempenho do processo (Das et al., 2022).

O **espaçamento entre eletrodos** constitui um parâmetro operacional crítico no processo de EC, influenciando diretamente a resistência elétrica do sistema, o consumo energético e a hidrodinâmica do reator. A redução do espaçamento conduz, em geral, a uma diminuição da resistência óhmica, traduzindo-se em menores requisitos energéticos. No entanto, espaçamentos demasiado reduzidos podem favorecer a passivação dos eletrodos, bem como a acumulação de lamas entre as placas, dificultando o escoamento do fluido e comprometendo a eficiência do processo. Por outro lado, espaçamentos excessivos aumentam a resistência do meio eletrolítico, elevando o consumo energético e podendo originar uma distribuição menos homogênea do campo elétrico (Koby et al., 2003). A definição do espaçamento ótimo deve, assim, resultar de um compromisso entre eficiência de remoção, consumo energético e condições hidráulicas de operação. Importa ainda salientar que este parâmetro depende das condições específicas do sistema, nomeadamente da escala de operação, da configuração do reator e da concentração e natureza dos poluentes presentes no efluente. Em estudos à escala laboratorial, tipicamente conduzidos em reatores descontínuos com **volumes reduzidos (~ 0,5–2 L)**, a literatura reporta valores de espaçamento entre eletrodos geralmente compreendidos entre **1,0 e 2,0 cm**, considerados adequados para assegurar baixa resistência elétrica e condições hidráulicas favoráveis (Daneshvar et al., 2006). Contudo, estes valores não são universalmente aplicáveis, devendo ser ajustados em função das características do efluente e das condições operatórias.

A **configuração elétrica dos eletrodos** tem um papel crucial no desempenho do processo de EC, influenciando diretamente a densidade de corrente, a eficiência na geração de coagulantes, o consumo energético, a complexidade do sistema e o volume de lamas geradas. As principais arquiteturas de ligação são: Monopolar em Paralelo (MP-P), Monopolar em Série (MP-S) e Bipolar Paralelo (BP). A escolha da configuração mais adequada deve considerar diversos fatores, como o tipo de poluentes presentes, a condutividade elétrica da solução, a escala de operação, a facilidade de manutenção e o impacto ambiental associado ao volume de lamas geradas.

Na configuração **Monopolar em Paralelo (MP-P)**, todos os eletrodos são conectados diretamente à fonte de corrente contínua, alternando-se entre ânodos e cátodos. Cada par eletrodo-ânodo e eletrodo-cátodo opera de forma independente, recebendo a mesma tensão, o que resulta numa distribuição homogênea da corrente elétrica no sistema (Figura 3.4).

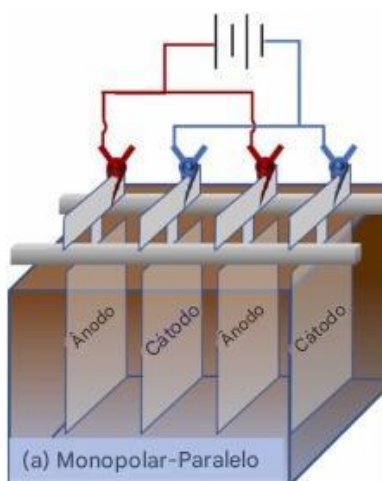


Figura 3.2 - Configuração monopolar-paralela (Adaptado de Patel *et al.*, 2025).

A principal vantagem da configuração MP-P é a sua simplicidade construtiva e operacional, permitindo uma substituição rápida dos eletrodos e um controlo direto sobre o potencial aplicado. Além disso, favorece uma distribuição uniforme do campo elétrico, essencial para a formação consistente de espécies coagulantes. No entanto, o aumento do número de eletrodos requer maior número de ligações elétricas e cabos elétricos, o que pode limitar a sua escalabilidade em sistemas de grande dimensão (Patel *et al.*, 2025).

Na configuração **Monopolar em Série (MP-S)**, os eléctrodos são ligados sequencialmente, formando um circuito em cadeia. A corrente elétrica percorre sucessivamente todos os eléctrodos, o que implica que cada eléctrodo esteja sujeito a uma fração do potencial total aplicado (Figura 3.5). Esta abordagem permite reduzir o número de terminais elétricos e simplifica a instalação elétrica do sistema.

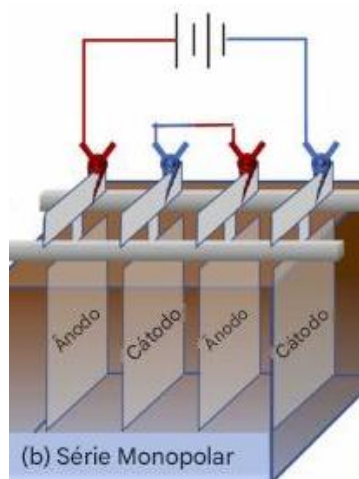


Figura 3.3 - Configuração monopolar-série (Adaptado de Patel *et al.*, 2025).

Contudo, esta configuração apresenta uma distribuição de corrente não uniforme, sobretudo em sistemas com elevado número de eléctrodos, o que pode provocar desequilíbrios na taxa de dissolução dos ânodos e, consequentemente, na formação dos coagulantes. É também suscetível a variações de potencial ao longo do sistema, o que pode comprometer a eficiência global do processo se não for devidamente otimizada (Patel *et al.*, 2025).

As configurações monopolares (MP-P e MP-S) tendem a produzir lamas em maior quantidade, devido à dissolução mais acentuada dos eléctrodos, especialmente quando operam a densidades de corrente elevadas. No entanto, apresentam a vantagem de permitir maior controlo sobre a corrente aplicada, o que pode ser útil para otimizar o consumo energético.

A configuração **Bipolar Paralela (BP)** é caracterizada por um arranjo em que apenas os elétrodos das extremidades estão ligados diretamente à fonte de corrente contínua. Os elétrodos intermediários, sem ligação elétrica direta, atuam como elétrodos "flutuantes", polarizando-se indutivamente devido ao campo elétrico estabelecido no reator. Assim, cada elétrodo flutuante funciona simultaneamente como cátodo de um lado e ânodo do outro (Figura 3.6).

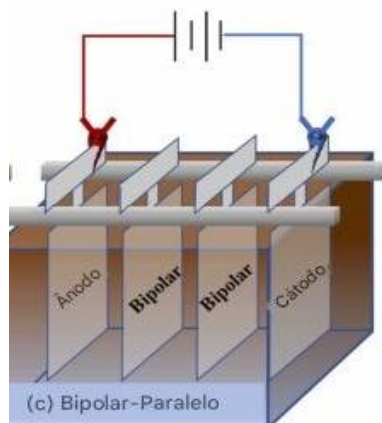


Figura 3.4 - Configuração bipolar-paralela (BP) (Adaptado de Patel *et al.*, 2025).

Esta configuração permite aumentar significativamente o número de elétrodos ativos com um número reduzido de ligações elétricas, o que é vantajoso em reatores de grande volume ou disposição modular. No entanto, a polarização paralela pode gerar assimetrias na densidade de corrente e na taxa de geração de coagulantes, exigindo um controlo mais rigoroso das condições operacionais para garantir uniformidade no desempenho (Patel *et al.*, 2025). A configuração bipolar paralela (BP) promove uma dissolução mais uniforme dos elétrodos intermédios, gerando lamas em menor volume, embora por vezes à custa de uma menor eficiência da remoção de poluentes, dependendo das condições do sistema.

No geral, a formação de lamas depende não só da quantidade de coagulantes gerados pelos elétrodos, mas também da sua interação com os poluentes presentes na água residual. Configurações que favoreçam uma dissolução controlada dos elétrodos tendem a produzir lamas mais compactas e fáceis de desidratar. As que favorecem uma dissolução excessiva dos elétrodos tendem a aumentar o volume de lamas geradas, o que representa não só um desafio ambiental, mas também um custo adicional no tratamento subsequente e na gestão dos resíduos. O tipo de material, a densidade de corrente e a geometria dos elétrodos influenciam diretamente as características físico-químicas das lamas geradas (Vasudevan *et al.*, 2011).

A **densidade de corrente**, determinante no desempenho da EC, influencia a taxa de dissolução anódica e a produção de espécies coagulantes. Em estudos à escala laboratorial, geralmente realizados em reatores descontínuos de pequeno volume ($\sim 0,5\text{--}2\text{ L}$), são frequentemente reportados valores entre **10 e 30 mA·cm²**, associados a elevadas eficiências de remoção de CQO e cor, nomeadamente em efluentes industriais com cargas orgânicas moderadas a elevadas, sem provocar excessiva dissolução dos eléctrodos (Koby et al., 2003; Mollah et al., 2004). No entanto, este intervalo depende das características do efluente, em particular da concentração inicial de poluentes, podendo ser inferiores em águas residuais mais diluídas ou superiores em matrizes mais concentradas.

O consumo energético está diretamente ligado à densidade da corrente e à resistência do sistema, ambos influenciados pela configuração dos eléctrodos. Configurações como a MP-P geralmente requerem menores tensões, mas podem implicar uma maior corrente total e, conseqüentemente, um aumento do consumo energético. Por outro lado, a configuração BP pode operar a tensões mais elevadas, mas com uma corrente mais distribuída, resultando, em certos casos, numa maior eficiência energética, sobretudo nas águas residuais com elevada condutividade. Por fim, o consumo energético, expresso em kWh·m⁻³ de efluente tratado, resulta da interação entre vários parâmetros de projeto e operação, nomeadamente densidade de corrente, tensão aplicada, condutividade da solução e configuração elétrica dos eléctrodos. Valores reportados na literatura variam amplamente, entre **0,66 e 22,57 kWh·m³**, refletindo a diversidade de condições operacionais e tipos de efluente.

Para além dos aspetos já discutidos relativos à geometria, espaçamento e configuração elétrica dos eléctrodos, outros parâmetros de projeto assumem particular relevância na eficiência global do processo de EC, nomeadamente a **geometria do reator**, a **agitação** e o **tempo de eletrólise**.

A **geometria do reator**, incluindo as suas dimensões e capacidade útil, influencia diretamente a dinâmica do escoamento, a distribuição do campo elétrico e o contacto efetivo entre os coagulantes eletrogerados e os poluentes presentes no efluente. A maximização do contacto eletroquímico requer a manutenção de uma razão adequada entre a área eletroativa e o volume tratado, bem como a aplicação de densidades de corrente controladas, de modo a assegurar uma geração eficiente de espécies coagulantes sem penalização energética excessiva (Chen, 2004; Mollah et al., 2010). Em sistemas descontínuos, a homogeneidade

do escoamento assume particular relevância, sendo recomendada uma mistura uniforme para evitar zonas mortas e gradientes com uma concentração localizada que possam comprometer a eficiência de remoção. Adicionalmente, o espaçamento otimizado entre eléctrodos e uma configuração geométrica que favoreça a distribuição homogénea do potencial eléctrico contribuem significativamente para a eficiência global do processo (Solano Huerta et al., 2025). Assim, a escolha da geometria do reator deve equilibrar simplicidade construtiva, facilidade de operação e maximização do contacto eletroquímico.

A **agitação** no interior de um reator de EC é um parâmetro operacional essencial para garantir uma distribuição uniforme dos coagulantes gerados *in situ* e um contacto eficaz com os poluentes presentes no efluente. Estudos mostraram que a mistura promovida por agitação mecânica aumenta a taxa de transferência de massa, reduz gradientes locais de concentração e favorece o encontro entre as espécies de hidróxidos metálicos formadas e as partículas ou moléculas a remover, melhorando assim a eficiência global do processo (Alavijeh et al., 2022). Uma agitação moderada, por exemplo na ordem de **~ 200 rpm nos sistemas experimentais de bancada**, tem sido identificada como condição ótima para maximizar a remoção de CQO e turbidez, enquanto velocidades excessivas podem provocar quebra dos flocos formados e redução da eficiência de remoção, evidenciando a importância de se determinar um regime de agitação equilibrado para cada configuração de reator e tipo de efluente tratado (Khan et al., 2023).

O **tempo de eletrólise** influencia diretamente o grau de remoção dos contaminantes, uma vez que tempos mais longos promovem maior produção de espécies coagulantes e favorecem a agregação e sedimentação dos flocos. No entanto, durações excessivas resultam em maior consumo energético e produção de lamas, sem ganhos significativos de eficiência. Em estudos à escala laboratorial, aplicados a efluentes industriais com cargas poluentes moderadas a elevadas (tipicamente CQO na ordem de **10²–10³ mg/L**), são frequentemente reportados tempos ótimos entre **20 e 60 minutos** em sistemas descontínuos (Arabian, 2021), dependendo das características do efluente.

3.2.2 Sistema de alimentação elétrica, controlo operacional e monitorização

O desempenho eficiente do processo de EC depende fortemente da **fonte de alimentação elétrica** e dos mecanismos de controlo e de monitorização integrados dos parâmetros

operacionais. Estes três elementos devem funcionar de forma coordenada, assegurando que o sistema ópera de forma estável, eficiente e adaptada às características específicas do efluente a tratar.

A **fonte de corrente contínua** utilizada no sistema deve permitir o ajuste preciso da intensidade da corrente (amperagem) e da tensão aplicada aos elétrodos. A capacidade de variação destes dois parâmetros é essencial para testar e otimizar diferentes densidades de corrente, um fator determinante na remoção de poluentes. Considerando elétrodos com área submersa típica de **0,05 m²** e uma faixa de operação da fonte entre **0 e 10 A** e **0 a 30 V**, a densidade de corrente aplicada pode variar aproximadamente entre **0 e 200 A/m²**. Esta faixa oferece flexibilidade suficiente para investigar diferentes condições operacionais, permitindo avaliar de forma eficiente a influência da densidade de corrente para escala laboratorial (Espinoza-Quñones et al., 2009).

A operação de sistemas de EC requer mecanismos fiáveis de controlo automático de variáveis-chave, como o **caudal, o tempo de residência hidráulica, o pH, condutividade, temperatura e o potencial redox da solução**. O caudal influencia diretamente o tempo de residência hidráulica no reator e, conseqüentemente, o tempo de contacto entre os poluentes e os coagulantes gerados *in situ*. Um caudal demasiado elevado pode comprometer a eficiência do processo, ao reduzir o tempo de residência e ao dificultar o processo de coagulação/floculação, enquanto caudais muito baixos podem levar à saturação local dos elétrodos e ao aumento do consumo energético. A seleção do tempo de residência hidráulica deve ser adaptada às características do efluente e ao grau de tratamento pretendido.

Ghosh et al., (2008) mostram que **taxas de alimentação** de efluente moderadas – ou seja, caudais controlados que evitam quer a entrada excessivamente rápida do efluente, reduzindo o tempo de residência, quer a alimentação demasiado lenta, que pode originar estagnação e deposição de sólidos – favorecem a remoção de contaminantes, uma vez que promovem uma exposição mais homogénea ao campo eletroquímico e evitam a formação de gradientes de concentração dentro do reator, melhorando a eficácia do processo. Este aspeto é particularmente relevante no tratamento de efluentes industriais com elevada carga orgânica e presença de metais pesados.

Relativamente ao **pH**, a literatura aponta para uma faixa inicial preferencialmente entre **5,0 e 7,5**, uma vez que esta gama favorece a formação de espécies hidróxido-metálicas coagulantes, otimizando a remoção de matéria orgânica e metais pesados (Vasudevan et al.,

2011; Hakizimana et al., 2017). Valores demasiado baixos aumentam a solubilidade dos iões metálicos e dificultam a coagulação/floculação, enquanto pH alcalino excessivo favorece a precipitação rápida e formação de flocos pouco densos, dificultando a sedimentação.

A **condutividade elétrica** da solução influencia a resistência do sistema e, consequentemente, o consumo energético. A maioria dos estudos reporta uma faixa de operação ideal entre **1 e 5 mS·cm⁻¹**, podendo ser necessário ajustar a condutividade com eletrólitos de suporte (como NaCl) para manter a eficiência energética do processo (Zodi et al., 2010).

A **temperatura** afeta de forma significativa a condutividade do efluente, a cinética das reações de oxidação-redução nos eletrodos e a solubilidade dos hidróxidos metálicos responsáveis pela coagulação. Um aumento moderado da temperatura, tipicamente até cerca **de 30–40 °C**, tende a melhorar a eficiência do processo, promovendo maior condutividade elétrica e acelerando a formação e agregação dos flocos. No entanto, temperaturas superiores a aproximadamente **45–50 °C** podem ser consideradas excessivas, uma vez que podem intensificar a corrosão anódica, alterar o equilíbrio químico das espécies coagulantes e aumentar o consumo energético do sistema, comprometendo a estabilidade operacional do reator (Chen, 2004). Além disso, variações bruscas de temperatura modificam a mobilidade iónica e podem comprometer a estabilidade do campo elétrico aplicado, conduzindo a perdas de eficiência e maior variabilidade nos resultados de remoção (Koby et al., 2006).

O **potencial redox (ORP)** reflete a capacidade oxidante ou redutora do meio e, consequentemente, permite inferir a predominância de espécies químicas essenciais para a coagulação, como Fe²⁺, Fe³⁺ ou Al³⁺, produzidas durante a dissolução anódica. Na prática, valores de ORP ligeiramente positivos, tipicamente entre **+100 e +400 mV**, são considerados favoráveis à formação de espécies férricas e de hidróxidos metálicos estáveis, assegurando que o processo decorre num regime favorável à formação dos hidróxidos metálicos que promovem a desestabilização das partículas coloidais e a precipitação dos poluentes (Mollah et al., 2004).

A incorporação de sensores e dispositivos de monitorização dos parâmetros operacionais que influenciam o desempenho é essencial para assegurar que o processo decorre dentro dos intervalos escolhidos de operação. Parâmetros como **pH, condutividade elétrica, temperatura e potencial redox** são frequentemente monitorizados em tempo real. Esta monitorização permite ajustes dinâmicos.

3.3. Métodos de EC Convencionais e Combinados

Dependendo do grau de complexidade pretendido para o sistema de tratamento e das exigências de qualidade da água tratada, a EC pode ser utilizada isoladamente (método convencional) ou complementarmente a outros métodos (métodos combinados ou híbridos).

Os **métodos convencionais** de eletrocoagulação utilizam apenas o processo eletroquímico primário, sem a integração com outras tecnologias de tratamento. Neste caso, os reatores consistem geralmente numa célula eletrolítica equipada com eléctrodos metálicos dispostos em configuração monopolar ou bipolar (Figura 3.7).

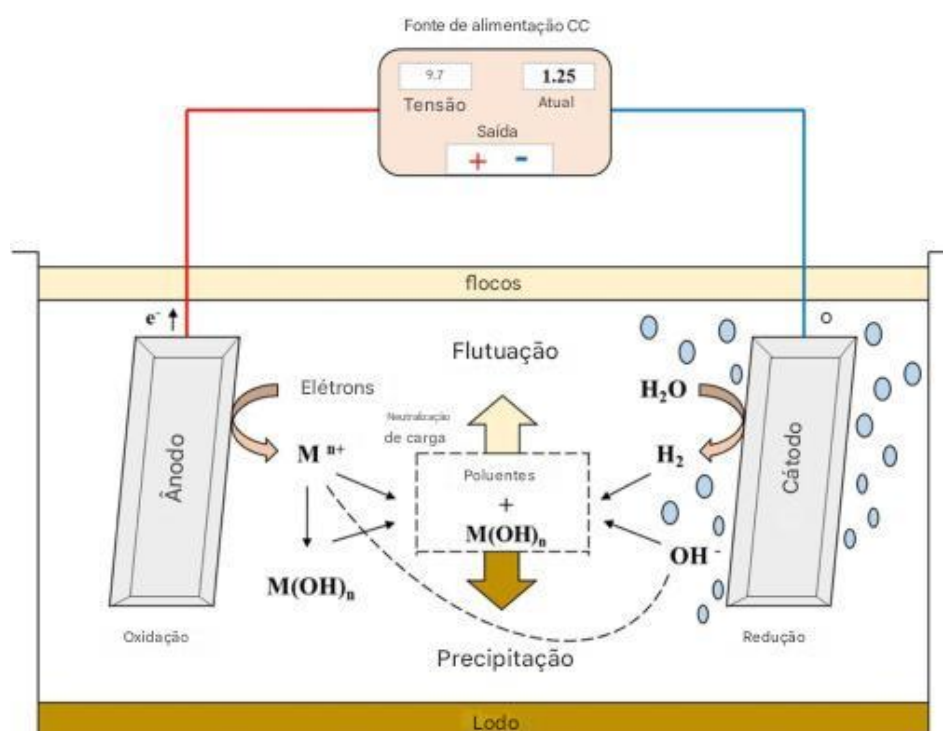


Figura 3.5 -Esquema típico de um processo de EC (Adaptado (Shah et al., 2024).

Este método é amplamente utilizado em sistemas descontínuos ou em fluxo contínuo, sendo especialmente eficaz na remoção de CQO, sólidos suspensos totais (SST), turbidez e metais em diversos tipos de águas residuais industriais. No entanto, a sua aplicação pode ser limitada pela passivação dos eléctrodos, formação de lamas e ineficiência na remoção de compostos orgânicos refratários exigindo, em alguns casos, tratamentos complementares (Shah et al., 2024).

Para superar as limitações da EC convencional, têm sido desenvolvidos **métodos combinados (ou híbridos)**, que integram a EC com outras tecnologias físicas, químicas, biológicas ou eletroquímicas. Estes sistemas visam aumentar a taxa de remoção dos

contaminantes, reduzir o consumo energético, minimizar a produção de lamas e alargar o espectro de poluentes eliminados. Entre os principais métodos combinados destacam-se:

- **EC–Membrana**, que consiste na combinação da EC com processos de separação por membranas, como a nanofiltração (NF) ou osmose inversa (OI), permitindo um pré-tratamento eficaz que reduz a carga orgânica e a turbidez, mitigando a incrustação das membranas. Alguns estudos efetuados às águas residuais têxteis demonstram que a combinação EC-NF pode atingir taxas de remoção superiores a **90%** para CQO, cor e sólidos dissolvidos totais (Hafiz et al., 2020).
- **EC–Base Química**, que combina a eletrocoagulação com a adição de coagulantes químicos (como policloreto de alumínio – PAC ou sais de cálcio), tem-se mostrado uma estratégia eficaz para reduzir o consumo de reagentes e melhorar a eficiência global do processo. Esta abordagem é particularmente vantajosa no tratamento de efluentes industriais com elevada carga poluente. (Zaldivar-Díaz et al., 2023) aplicaram esta combinação ao tratamento de águas residuais da indústria dos curtumes, obtendo uma remoção de **91% de CQO** e **94% de turbidez**, com custos energéticos significativamente inferiores aos observados quando se utiliza apenas a EC.
- **EC– Base Biológica**, que integra a EC com processos biológicos (como lamas ativadas ou tratamento através de fungos), permitindo tratar efluentes com elevadas cargas orgânicas, difíceis de biodegradar. A EC atua como pré-tratamento, reduzindo a toxicidade e melhorando a biodegradabilidade do efluente. Estudos aplicados ao tratamento de águas residuais urbanas, indicam remoções de CQO superiores a **98%** e redução de coliformes totais em mais de **99%** (Dermouchi et al., 2021).
- **EC–Eletroquímica** combina a EC com processos de oxidação avançada (POA), como a eletrooxidação (EO), ozonização ou processos Fenton, permitindo a degradação eficiente de compostos orgânicos persistentes e a melhoria da mineralização do efluente. Esta abordagem tem sido aplicada com sucesso em diversos tipos de águas residuais, nomeadamente industriais (incluindo têxteis e químicas), hospitalares e domésticas. Estudos recentes indicam que a combinação EC–EO alcança remoções superiores a **95%** de COT, CQO e cor, demonstrando elevada eficiência na redução da carga orgânica e na descoloração do efluente (Álvarez et al., 2023; Asfaha et al., 2022) .

No contexto dos processos combinados de tratamento por eletrocoagulação, a utilização de energia solar tem sido particularmente explorada em sistemas eletroquímicos, como a combinação EC–Eletroquímica. A aplicação direta de energia solar fotovoltaica a estes sistemas é facilitada pela sua natureza elétrica, permitindo o fornecimento autónomo e sustentável de eletricidade para a geração contínua de radicais livres e a manutenção das reações de oxidação avançada (Al-Zghoul et al., 2023). Esta característica torna a energia solar uma opção promissora para o tratamento descentralizado de águas residuais, especialmente em zonas remotas ou com acesso limitado à rede elétrica. Contudo, para outras combinações, como EC–Base Química ou EC–Base Biológica, a utilização direta de energia solar ainda é limitada devido às especificidades operacionais e à necessidade de controlo rigoroso de outros parâmetros não diretamente dependentes da eletricidade (Álvarez et al., 2023; Dermouchi et al., 2021) (Figura 3.8).

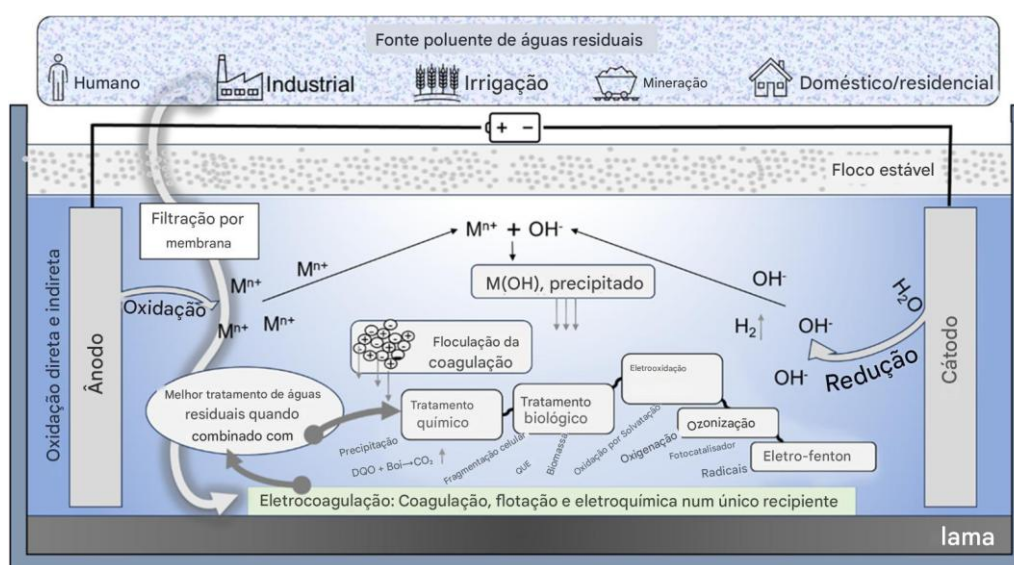


Figura 3.6 - Esquema representativo da combinação da EC-Eletroquímica (Adaptado: (Shah et al., 2024).

3.4. Aplicação da EC no setor industrial

A EC tem demonstrado elevada eficácia no tratamento de diversas tipologias de águas residuais industriais, destacando-se pela sua versatilidade na remoção de poluentes inorgânicos e orgânicos, incluindo metais pesados – nomeadamente crómio trivalente (Cr (III)) e hexavalente (Cr (VI)) –, carga orgânica (CQO), sulfuretos, nutrientes e sólidos suspensos, e parâmetros como a cor (Gahrouei et al., 2024). Este desempenho tem sido alcançado com tempos de contacto reduzidos, evidenciando o potencial da EC como

tecnologia de tratamento primário ou complementar em sistemas de tratamento (Espinoza-Quiñones et al., 2009). A simplicidade operacional da EC, aliada à baixa necessidade de adição de reagentes químicos, à menor produção de lamas e ao seu consumo energético moderado (cerca de **0,014 kWh/L**), torna esta tecnologia particularmente atrativa para o tratamento de efluentes industriais complexos e tóxicos, muitas vezes recalcitrantes ou de difícil biodegradabilidade, como os gerados na indústria de curtumes, têxtil, galvanoplastia e química fina (Moussa et al., 2017; Ezechi *et al.*, 2020; Zaldivar-Díaz *et al.*, 2023). Deste modo, são vários os estudos que relatam com sucesso a aplicação deste processo em diferentes setores, incluindo o dos curtumes (Aygün et al., 2019), matadouros (Adou et al., 2022), têxtil, farmacêutico (López-Guzmán et al., 2021), bem como da indústria dos laticínios (Ankoliya et al., 2023), da indústria metalúrgica (Ilhan et al., 2019), da indústria extrativa (Zhang et al., 2022), da indústria mineira (Merma et al., 2020), da indústria do petróleo (Akkaya, 2022), da indústria da celulose e papel (Merma et al., 2020), entre outras.

No contexto da **indústria mineira**, a EC demonstrou elevada eficiência na remoção de metais pesados. (Harahap et al., 2024) trataram águas residuais geradas no processo de lavagem de minerais, aplicando uma densidade de corrente de **10,135 mA/cm²**, caudal de **0,3 L/min** e tempo de residência de **45 minutos**, tendo registado uma remoção de **99,51 %** de crómio, **86,89 %** de níquel e **80,61 %** de ferro, confirmando a viabilidade da EC para reduzir substancialmente o impacte ecológico destes efluentes.

Na **indústria dos laticínios**, o uso de elétrodos de alumínio mostrou-se eficaz no tratamento de águas residuais ricas em matéria orgânica e sólidos suspensos. Os estudos realizados por (Valente et al., 2015) indicaram remoções de cerca de **58 %** de CQO e **92%** de SST, em apenas 24 minutos, a pH neutro e com uma densidade de corrente aproximada de **14,3 mA/cm²**.

Na **indústria do petróleo**, especificamente em testes laboratoriais com efluentes de refinarias na Malásia, a aplicação contínua de EC com elétrodos de alumínio e aço inoxidável permitiu alcançar cerca de **88 %** de remoção de CQO, mesmo para concentrações iniciais muito elevadas (**~ 16 000 mg/L**), demonstrando a utilidade da EC como pré-tratamento eficaz (Akkaya, 2022).

Na **indústria metalúrgica**, a EC tem sido aplicada com sucesso na remoção de metais como cobre, zinco e níquel, alcançando eficiências superiores a **90 %**, contribuindo significativamente para a redução da toxicidade residual do efluente (Ilhan et al., 2019).

Na **indústria da celulose e do papel**, a aplicação da EC, em modo *batch* com elétrodos de ferro ou alumínio, revelou reduções superiores de **80 %** na CQO, cor e sólidos suspensos, mesmo em efluentes com composições variáveis e elevada carga poluente, mostrando-se robusta e eficaz (Merma et al., 2020).

Na **indústria farmacêutica**, a eletrocoagulação demonstrou ser um método eficiente na remoção de compostos orgânicos emergentes — como antibióticos e analgésicos — apresentando-se como um complemento eficiente aos processos biológicos convencionais, especialmente para águas residuais com poluentes persistentes (López-Guzmán et al., 2021).

Apaydin & Kurt, (2009) Entre os setores com maior expressão na aplicação da EC, destaca-se a **indústria de curtumes**, devido ao seu impacto prático significativo e à sua elevada relevância ambiental. Neste contexto, em que são gerados efluentes complexos, com elevados caudais e elevadas concentrações de matéria orgânica e metais pesados, a EC revela capacidade para promover a destabilização de partículas, aliando tempos de reação curtos e baixa produção de lamas. Estas características conferem-lhe um papel promissor no enquadramento de soluções de tratamento avançado e sustentado para efluentes de curtumes, contribuindo para o cumprimento de normas ambientais cada vez mais exigentes (Apaydin & Kurt, 2009).

Diversos estudos recentes confirmam a elevada eficácia da EC no tratamento de efluentes da indústria de curtumes, apresentando valores iniciais de poluição muito elevados e obtendo remoções significativas nas condições operatórias otimizadas. Nos ensaios com efluente real, (Valdiviezo-Gonzales, 2023) reportou concentrações iniciais de Cr (VI) de **3,20 mg·L⁻¹** e CQO de **3 045 mg·L⁻¹**, obtendo após **15–20 minutos** de operação reduções de **84,7 %** e **81 %**, respetivamente, resultando em valores finais de aproximadamente **0,49 mg·L⁻¹** de Cr (VI) e **578 mg·L⁻¹** de CQO. Resultados igualmente relevantes foram obtidos por (Genawi et al., 2020) , que observaram nos ensaios controlados remoções de **95–99,9 %** de crómio total, levando a valores finais entre **1 e 25 mg·L⁻¹**, dependendo da concentração inicial e da densidade de corrente aplicada, enquanto (El-Gawad et al., 2023) alcançaram **98,8 %** de remoção de Cr a partir de uma amostra industrial diluída (**C₀ = 330 mg·L⁻¹**), reduzindo a concentração final para cerca de **4 mg·L⁻¹**. Para além das eficiências de remoção, a EC destaca-se pela menor produção de lamas relativamente à coagulação química, sendo reportada uma redução quase para metade da massa de lamas produzidas (Gasmi et al., 2022), e pela possibilidade de recuperação de até **97 %** do crómio presente na lama por

extração ácida (Genawi et al., 2020). Estes resultados reforçam a aplicabilidade da EC como tecnologia avançada para efluentes de curtumes, evidenciando capacidade de reduzir cargas poluentes críticas num curto período.

4. Metodologia

A presente metodologia descreve a abordagem experimental adotada para a avaliação da aplicação da EC no tratamento de águas residuais provenientes da indústria dos curtumes. O estudo foi realizado com base nos ensaios laboratoriais efetuados com amostras reais, recolhidas na Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de Alcanena, que permitiram avaliar a eficácia do processo na remoção de contaminantes característicos deste tipo de efluente.

As amostras foram recolhidas na caixa localizada imediatamente após o primeiro estágio do tratamento biológico, antes da entrada no segundo estágio e da eventual mistura com o efluente doméstico. A seleção deste ponto de amostragem foi realizada de forma criteriosa, garantindo a representatividade do efluente industrial proveniente da atividade dos curtumes recebido pela ETAR de Alcanena e a remoção parcial de sólidos grosseiros, inertes, óleos e gorduras, sulfuretos e matéria orgânica, garantindo melhores condições para a aplicação do tratamento de EC.

4.1. Recolha e preparação das amostras

A recolha do efluente foi efetuada a 16 de setembro de 2025, tendo sido recolhidos aproximadamente 20 L (Figura 4.1). O momento da recolha representa um período em que é expectável que as águas residuais geradas apresentem uma concentração de poluentes mais elevada, uma vez que corresponde ao período imediatamente após a retoma da atividade industrial, já que muitas unidades de curtumes suspendem parcial ou totalmente a laboração durante o mês de agosto. Esta paragem prolongada faz com que, no reinício das operações, os primeiros efluentes gerados apresentem, em geral, uma maior concentração de poluentes, devido ao arranque dos processos de remolho, caleiro, curtimenta e acabamento, que retomam em plena carga, após um período de inatividade.

No momento da recolha foram avaliados os parâmetros físico-químicos descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Caracterização *in situ* do efluente industrial no ponto de recolha da ETAR de Alcanena.

Parâmetros	Método	Valores em campo
pH (Escala Sorenson)	Sonda Multiparamétrica Groline HI9814, Hanna Instruments	8,79
Temperatura (°C)		30,2
Condutividade (µs/cm)		1359
Sólidos Dissolvidos Totais (ppm)	Sonda Multiparamétrica Series PC60-Z, Apera Instruments	9241,2
Potencial Redox (mV)		-250

4.2. Sistema laboratorial de eletrocoagulação

O reator de EC usado no presente trabalho foi concebido tendo em consideração instalações descritas na literatura, em estudos semelhantes (Tabela 4.2.).

A Tabela 4.3 resume os parâmetros adotados no desenho da unidade laboratorial. Para além das recomendações da literatura, a conceção da unidade teve em conta a disponibilidade dos materiais necessários à sua implementação. A seleção dos parâmetros de projeto e operacionais visou otimizar a eficiência prevista e garantir a reprodutibilidade do comportamento da unidade laboratorial, permitindo identificar as condições de operação mais promissoras neste estudo preliminar. A utilização de **16 elétrodos** permitiu preencher adequadamente a área do reator utilizado, respeitando a distância recomendada entre elétrodos, com o intuito de favorecer uma **distribuição uniforme do campo elétrico e um contacto eficiente entre os coagulantes gerados e o efluente**.

Tabela 4.2 - Parâmetros de referência reportados na literatura para o dimensionamento de reatores de EC em modo de operação descontínuo.

Parâmetro	Importância	Intervalos de otimização	Desenho do sistema	Referência bibliográfica
Geometria do reator, dimensões e capacidade útil	Influencia a dinâmica de fluido e eficiência do contacto	-	Quadrados ou retangulares A dimensão e a capacidade dependem do nº de elétrodo	(Adamović et al., 2025)
Configuração elétrica dos elétrodo	Influencia a dinâmica de fluido e eficiência do contacto	-	Configuração monopolar-paralela ou bipolar paralela	(Patel et al., 2025b)
Material	Influencia a qualidade dos coagulantes gerados	-	Ferro ou alumínio; placas planas ou perfuradas	
Geometria, tamanho e espessura dos elétrodo	Influencia a área ativa, e consequentemente a produção de coagulante	Área: 45 a 1200 cm ² C x L: 15 x 13,5 cm Espessura.: 1-2 mm	-	
Distância entre elétrodo	Minimiza a resistência à passagem da corrente elétrica e evita curto-circuito na solução	0,5 – 3,0 cm	-	(Espinoza-Quiñones et al., 2009)
Intensidade da corrente	Instiga a produção do coagulante e consequentemente controla a velocidade de dissolução do elétrodo, afetando a eficiência de remoção dos contaminantes	0 a 10 A	-	
Tensão aplicada	Garante a passagem da corrente, influenciando o consumo energético do processo	0 a 30 V	-	
Densidade de corrente	Controla geração de coagulantes e taxa de remoção dos contaminantes	1 – 7,5 mA/cm ²	-	(Arabian, 2021)
pH	Afeta a solubilidade de hidróxidos, a precipitação e a floculação	6 – 8	-	(Patel et al., 2025b)
Tempo de eletrólise	Determina o grau de remoção final	20 – 60 min	-	(Arabian, 2021)
Consumo de energia	Define o equilíbrio entre desempenho e custos	0,66 – 22,57 kWh/m ³	-	

Tabela 4.3 - Parâmetros adotados no desenho da unidade laboratorial de eletrocoagulação.

Categoria	Parâmetro	Valor/Descrição
Reator	Material	Vidro transparente
	Dimensões (Larg. x Comp. x Alt.)	16 x 20 x 14 cm
	Capacidade útil	± 3 L
	Base	Fundo plano
Eléttodos	Configuração	Paralela, monopolar
	Material	Ferro (Fe) e/ou Alumínio (Al)
	Nº de eléctrodos	16 (2 terminais + 14 internos)
	Geometria	Plana
	Altura submersa	11 cm
	Largura	12 cm
	Espessura	2 mm
	Área superficial (submersa)	±52,8 cm ² por eléctrodo
	Distância à superfície livre da água	4 cm
	Distância entre eléctrodos	1 cm
	Distância ao fundo do reator	1 cm
Fonte de Corrente Contínua	Marca / Modelo	RUZIZAO / 3010p
	Intensidade da corrente	Até 10,2 A
	Tensão aplicada	Até 3,00 V
	Densidade de corrente aplicada	0,014–0,193 A/cm ² por eléctrodo
	Tipo de controlo	Ajuste manual do equipamento
Instrumentação Adicional	Sondas	pH e condutividade

O fornecimento de energia eléctrica ao sistema é um fator determinante para a eficiência do tratamento de EC. Os parâmetros eléctricos relevantes são a **corrente eléctrica (I)**, a **tensão aplicada (V)**, a **densidade da corrente (J)** e a **potência eléctrica (P)**.

A **corrente eléctrica (I)** representa o fluxo de electrões que circula entre os eléctrodos quando aplicada uma diferença de potencial. Em termos práticos, corresponde à quantidade de carga eléctrica que atravessa o sistema por unidade de tempo, sendo directamente responsável pela taxa de dissolução do material anódico e, portanto, pela geração dos iões metálicos coagulantes no meio (Das et al., 2022).

A **tensão aplicada (V)** é a diferença de potencial elétrico estabelecida entre o ânodo e o cátodo. Este parâmetro fornece a força motriz necessária para que os eletrões se desloquem através do circuito e para que ocorram as reações de oxidação e redução nas superfícies dos eletrodos. Valores de tensão demasiado baixos podem não ser suficientes para promover as reações eletroquímicas desejadas, enquanto tensões excessivamente elevadas podem conduzir a um consumo energético desnecessário ou até à formação de subprodutos indesejáveis (Nofri Naldi et al., 2025).

No caso de uma célula eletroquímica, a intensidade da corrente elétrica e a tensão relacionam-se através da Lei de Ohm, em função da **resistência (R)** da célula à passagem da corrente (Equação 6). A resistência da célula depende, entre outros fatores, da condutividade e da temperatura da solução; da área, geometria e do espaçamento entre os eletrodos; e da formação de depósitos sobre os eletrodos (Boinpally et al., 2023). Na prática, tendo definido uma dada corrente elétrica, o sistema de alimentação ajusta automaticamente a tensão aplicada de forma a garantir que a corrente escolhida seja mantida, independentemente das variações na resistência da célula. Este procedimento assegura que o processo eletroquímico ocorre de forma estável e eficiente. Caso se opte por definir um dado valor para a tensão, a intensidade da corrente tenderá a variar de acordo com a resistência da célula.

$$V = I \times R \quad (\text{Equação 6})$$

A **potência elétrica (P)**, que resulta do produto entre a corrente elétrica (I) e a tensão aplicada (V), representa a energia fornecida ao sistema por unidade de tempo (Equação 7). Este valor está diretamente relacionado com o **consumo energético do processo**, um fator relevante na avaliação da sua viabilidade económica (Shahedi et al., 2020).

$$P = I \times V \quad (\text{Equação 7})$$

A **densidade de corrente (J)** corresponde à razão entre a corrente total e a área efetiva dos eletrodos imersos na solução (Equação 8). Este parâmetro é de grande importância, pois está intimamente relacionado com a velocidade das reações eletroquímicas e, consequentemente, com a quantidade de coagulante metálico gerado. Em geral, densidades de corrente mais elevadas promovem uma maior taxa de remoção de poluentes, mas também implicam maior consumo energético e desgaste dos eletrodos, sendo, portanto, necessário otimizar este valor em função das características do efluente e dos objetivos do tratamento (Mollah et al., 2001).

$$J = I \times A \quad (\text{Equação 8})$$

A Figura 4.2 apresenta a sequência de montagem do sistema de EC utilizado neste estudo. Inicialmente, os elétrodos de ferro e/ou alumínio foram dispostos alternadamente (ânodo/cátodo) e alinhados com espaçamento uniforme, garantindo a adequada distribuição do campo elétrico no interior do reator (Figura 4.2. (a)). Posteriormente, procedeu-se à ligação elétrica dos elétrodos à fonte de corrente contínua, através de cabos condutores identificados por polaridade (Figura 4.2. (b)). Por fim, foi realizada a conexão final de todos os terminais e a verificação do circuito, assegurando a correta alimentação elétrica do sistema antes do início do ensaio (Figura 4.2. (c)).



Figura 4.2 - Sequência de preparação e ligação do sistema de EC.

(a) Disposição inicial dos elétrodos no reator, (b) ligação dos cabos de alimentação à fonte de corrente contínua; e (c) montagem final com sistema pronto para operação.

4.3. Condições experimentais testadas

Os ensaios decorreram em sistema fechado (*batch*), à temperatura ambiente, sem correção de pH e sem agitação. Optou-se por não usar agitação mecânica, simplificando a conceção do sistema e assumindo que o processo de EC promoveria mistura interna suficiente através da formação de microbolhas gasosas e de correntes de convecção, evitando simultaneamente a fragmentação dos flocos formados.

O trabalho experimental realizou-se em 2 fases. A primeira simulou o processo num **regime de consumo energético elevado**, com o intuito de garantir uma maior taxa de dissolução anódica e consequentemente de formação de espécies coagulantes metálicas, favorecendo uma cinética mais rápida do processo de remoção de poluentes. A segunda decorreu num **regime de baixo consumo**, de forma a verificar a eventual perda de eficiência no processo devido à redução da corrente elétrica aplicada (Tabela 4.4). Esta abordagem permitiu

analisar, de forma integrada, a eficiência de remoção e o consumo energético (expresso como eficiência de remoção por unidade de energia consumida), possibilitando uma avaliação da viabilidade técnica e energética da aplicação da EC no tratamento de águas residuais da indústria de curtumes. Este tipo de efluentes apresenta elevada carga orgânica, cor intensa e presença de metais, pelo que a eficiência de remoção de poluentes está frequentemente associada a um consumo energético elevado, o que constitui um dos principais entraves à aplicação do processo à escala industrial.

Os ensaios foram realizados utilizando três conjuntos de eléctrodos: um constituído por 16 placas de ferro (Fe-16), outro por 16 placas de alumínio (Al-16), e um conjunto misto, composto por 8 placas de ferro e 8 placas de alumínio (Fe/Al-8/8), dispostas alternadamente no interior do reator. O objetivo consistiu em avaliar o desempenho do processo para cada conjunto de eléctrodos, identificando diferenças no comportamento eletroquímico e na capacidade de remoção de poluentes associadas ao material e, associadas aos dois regimes de consumo energético.

Na primeira fase de ensaios (**regime de consumo energético elevado**), foi aplicada a intensidade de corrente máxima disponibilizada pelo sistema de alimentação (~ 10 A), com ajuste automático da tensão para valores próximos de 3 V, de forma a assegurar densidades de corrente elevadas nos três conjuntos de eléctrodos testados e simular o cenário de referência de elevada intensidade energética.

Na segunda fase de ensaios (**regime de consumo energético baixo**), optou-se pela aplicação de uma tensão reduzida, para valores próximos de 1 V, com consequente ajuste da corrente em função das características elétricas do sistema, simulando o cenário de baixa intensidade energética.

Durante cada ensaio, foi efetuado o registo manual dos parâmetros elétricos fornecidos pela fonte de alimentação — corrente, tensão e potência — em intervalos de 5 minutos, ao longo de um tempo total de 30 minutos de operação. Simultaneamente, foram recolhidas amostras da água tratada, por sucção com pipeta de Pasteur, para medição imediata dos valores de pH, temperatura e condutividade elétrica, de modo a acompanhar as alterações da água residual ao longo do processo. O volume total das amostras recolhidas para este fim foi reduzido (cerca de 50 ml), correspondendo a aproximadamente 1,7% do volume de água residual testada, não comprometendo de forma significativa o volume presente no reator.

No final de cada ensaio, promoveu-se um período de sedimentação de cerca de 30 minutos para deposição das lamas geradas no processo de EC, e foram recolhidas amostras do efluente tratado com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, de forma a evitar a perturbação da camada de lamas, para análise laboratorial dos parâmetros físico-químicos selecionados (subcapítulo 4.4).

Tabela 4.4 – Condições experimentais testadas.

Regime de funcionamento	Material - Número de elétrodos	Corrente elétrica (A)	Tensão (V)	Tempo de tratamento (min)
Consumo energético elevado	Fe-16	~ 10	Variável	30
	Al - 16			
	Fe/AL-8/8			
Consumo energético baixo	Fe-16	Variável	~ 1	
	Al-16			
	Fe/AL-8/8			

A Figura 4.3 apresenta a evolução do processo de EC observada ao longo dos ensaios laboratoriais, considerando como exemplo o ensaio com elétrodos de Fe no regime de elevado consumo energético. No início da operação, com o sistema de elétrodos já ligado à fonte de alimentação, a água residual apresentava-se homogénea (Figura 4.3a). Com o decorrer do processo, observou-se a formação de flocos e a sua subsequente ascensão à superfície, correspondendo às etapas de coagulação/floculação e flotação, características do tratamento eletroquímico (Figura 4.3b). Após a drenagem do efluente tratado, as lamas geradas (flocos) depositaram no fundo do reator, juntamente com os produtos de corrosão dos elétrodos, resultantes da dissolução anódica do ferro ou do alumínio e da posterior precipitação de hidróxidos metálicos, mecanismo intrínseco ao processo de EC (Figura 4.3c).



Figura 4.3 - Evolução do processo laboratorial de eletrocoagulação, como exemplo do ensaio de Fe a elevado consumo energético.

(a) Início da operação, (b) formação de flocos e clarificação do efluente;
e (c) depósito de lamas e produtos de corrosão após a drenagem do reator.

4.4. Caracterização dos parâmetros de monitorização

Como parâmetros de monitorização da eficiência do processo de EC foram selecionados os indicadores definidos pelo regulamento municipal para descargas industriais no sistema público de saneamento do município de Alcanena (Município de Alcanena, 2021), considerados críticos na caracterização dos efluentes dos curtumes, nomeadamente: pH, Sólidos Suspensos Totais (SST), Carência Química de Oxigénio (CQO), Cloretos, Sulfuretos, Crómio Total e Gorduras.

A escolha destes parâmetros justifica-se pela sua relevância ambiental e pela sua representatividade como principais contaminantes associados à atividade dos curtumes. Além disso, são indicadores determinantes para a avaliar a eficiência do processo de EC, testado no presente trabalho. O pH influencia diretamente a formação e a estabilidade dos coagulantes gerados *in situ*, afetando o desempenho do tratamento (Capítulo 3). Os SST refletem a concentração de sólidos em suspensão, responsáveis pela turbidez da AR, removíveis por coagulação eletroquímica. A CQO indica a quantidade de matéria orgânica oxidável presente na AR; a sua redução após a EC evidencia a remoção de poluentes orgânicos, resultante da agregação de partículas coloidais e compostos dissolvidos pelos coagulantes metálicos gerados *in situ*. A presença de cloretos e sulfuretos, característicos da fase da ribeira, pode interferir na eficiência do processo; o controlo do pH pode prevenir reações secundárias indesejáveis e garantir a estabilidade operacional, desde que se encontre nos valores entre 6 a 8. O crómio total, proveniente da fase da curtimenta na forma de sais de crómio, constitui um poluente prioritário, que pode ser eficientemente removido por eletrocoagulação, através da sua precipitação sob a forma de hidróxidos metálicos, facilitada pelo aumento do pH junto ao cátodo e pela ação dos coagulantes gerados *in situ*. Por fim, as gorduras, originadas na preparação das peles, podem formar camadas superficiais que dificultam a transferência da corrente elétrica e comprometem a eficiência do processo.

A análise destes parâmetros realizou-se de acordo com os métodos descritos no “Standard methods for the examination of water & wastewater (SMEWW)”, utilizando equipamentos devidamente calibrados.

5. Avaliação preliminar da aplicação da Eletrocoagulação às águas residuais da Indústria de curtumes

Este capítulo apresenta os resultados experimentais obtidos no âmbito da aplicação da EC no tratamento de águas residuais provenientes da indústria de curtumes. Os ensaios foram realizados num reator à escala laboratorial, em sistema *batch*, utilizando elétrodos de diferentes materiais (ferro, alumínio e combinação mista). O objetivo principal do trabalho desenvolvido consistiu em realizar uma avaliação preliminar da eficácia do processo na remoção de parâmetros críticos deste tipo de efluente, nomeadamente CQO, SST, cloretos, sulfuretos, crómio total e gorduras, em dois regimes de consumo energético (elevado e baixo).

5.1. Monitorização dos parâmetros operatórios do processo de EC

A variação dos parâmetros elétricos deve ser interpretada tendo por base os princípios da condução elétrica e as limitações práticas do sistema de EC. Pela Lei de Ohm, quando um dos parâmetros, tensão (V) ou intensidade de corrente (A) é assumido como constante, o outro tende a ajustar-se para compensar as variações de resistência (R) observadas no meio (Capítulo 4). Num processo de EC, as alterações da resistência do sistema podem ser associadas a fenómenos como a formação e libertação de bolhas gasosas, a passivação ou consumo dos elétrodos e a evolução da composição da solução (resistência).

A Tabela 5.1 resume as condições experimentais observadas durante os ensaios de EC num regime de elevado consumo energético. Embora a fonte de alimentação tenha sido programada para operar em regime galvanostático, visando manter uma corrente de 10 A, os valores medidos evidenciam pequenas variações da corrente ao longo do ensaio, traduzindo um comportamento aproximadamente (ou quasi-) galvanostático. Consequentemente, as alterações registadas na potência elétrica não resultam apenas da variação da tensão, mas da combinação entre ambas (I e V), de acordo com a equação 7.

Por sua vez, as variações observadas na tensão aplicada podem ser interpretadas à luz da equação 6. Dado que a corrente se manteve aproximadamente constante (~ 10 A), a evolução da tensão reflete sobretudo as alterações da resistência elétrica do sistema ao longo do tempo. A variação da resistência está associada a diferentes fenómenos que podem ocorrer

simultaneamente, nomeadamente: a formação e libertação de bolhas gasosas junto à superfície dos elétrodos, que tendem a aumentar a resistência; a dissolução anódica e consequente aumento da concentração de espécies iónicas na solução, que pode favorecer a diminuição da resistência; a passivação superficial ou desgaste dos elétrodos; a acumulação de flocos e lamas entre as placas; e as alterações progressivas da composição do efluente durante o tratamento.

No sistema com elétrodos de ferro, verificou-se uma diminuição significativa da tensão ao longo do ensaio ($\sim 14\%$), no sistema com elétrodos de alumínio a variação foi pouco expressiva ($\sim 4\%$), e no conjunto misto Fe/Al-8/8, observou-se um aumento da tensão de cerca de 11% . Como referido, estas variações sugerem alterações da resistência elétrica efetiva do sistema ao longo da eletrólise. Uma vez que a condutividade se manteve praticamente constante em todos os ensaios, a evolução da tensão não deverá ser atribuída à composição iónica global da solução, mas antes a fenómenos locais na interface eletrodo/solução, nomeadamente formação e libertação de bolhas gasosas, acumulação de flocos entre os elétrodos, desgaste superficial e eventual passivação. Assim, os resultados indicam que o comportamento elétrico do sistema depende não apenas do material dos elétrodos, mas também da forma como estes fenómenos evoluem durante o processo (Chen, 2004).

A utilização de elétrodos de ferro (Fe-16) esteve associada aos valores de tensão mais elevados, registando-se um valor de $3,00\text{ V}$ no início do ensaio, que reduziu para cerca de $2,57\text{ V}$, ao fim de 30 minutos, correspondendo a potências elétricas entre $30,14$ e $26,22\text{ W}$. Este comportamento reflete um maior consumo energético, associado à maior resistência do sistema e à natureza dos processos de oxidação do ferro, que promovem a libertação contínua de iões $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ para o meio (Chen, 2004; Mollah et al., 2004).

No caso dos elétrodos de alumínio (Al-16), as tensões registadas foram ligeiramente inferiores ($2,77\text{--}2,64\text{ V}$), com potências na ordem dos $26,35\text{--}28,21\text{ W}$. Este comportamento indica uma menor exigência energética relativamente aos elétrodos de ferro, em concordância com a literatura, que refere uma dissolução anódica do alumínio mais eficiente do ponto de vista eletroquímico para densidades de corrente semelhantes (Holt et al., 2005).

O conjunto misto Fe/Al-8/8 apresentou os valores mais baixos de tensão ($2,08\text{--}2,31\text{ V}$) e potência elétrica ($\sim 22,39\text{--}23,68\text{ W}$), evidenciando uma melhor eficiência elétrica global. A combinação de materiais com diferentes potenciais eletroquímicos pode favorecer a

passagem da corrente e reduzir a resistência interna do sistema, resultando num menor consumo energético para a mesma intensidade de corrente aplicada (Koby et al., 2003).

O pH aumentou ao longo do tempo, embora com comportamentos distintos consoante o material dos elétrodos. Nos ensaios com Fe-16, o pH apresentou inicialmente uma ligeira diminuição (de 8,78 para 8,09), seguida de um aumento acentuado até valores próximos de 10,70, no final do tratamento. Este comportamento pode ser explicado pela formação inicial de espécies hidrolisadas de ferro, que consomem a alcalinidade do meio aquoso, seguida pela predominância das reações catódicas de redução da água, responsáveis pela geração de iões OH^- e consequente alcalinização do meio (Ciblak et al., 2012).

No ensaio com elétrodos de alumínio (Al-16), a variação do pH foi mais moderada, aumentando gradualmente de 8,78 para 9,33. Este resultado sugere uma menor influência do sistema na alcalinidade do meio, associada à formação de hidróxidos de alumínio com diferentes graus de polimerização, que tamponam parcialmente o pH.

Assim, no sistema com elétrodos de ferro (Fe-16) observou-se a maior variação de pH ($\Delta\text{pH} \sim 1$), enquanto no sistema com elétrodos de alumínio (Al-16) se verificou a menor variação ($\Delta\text{pH} \sim 0,55$). O arranjo misto Fe/Al-8/8 exibiu um comportamento intermédio ($\Delta\text{pH} \sim 0,66$), sugerindo que a combinação dos dois materiais equilibra os efeitos da hidrólise de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e Al^{3+} , resultando numa variação moderada do pH até um valor próximo de 9,4.

A evolução da temperatura apresentou comportamentos distintos conforme o material dos elétrodos. No sistema Fe-16, a temperatura inicial (29,1 °C) diminuiu ligeiramente até aos 10 min do tempo de ensaio, aumentando a partir daí, até valores próximos de 28,2 °C no final do ensaio. O arranjo Al-16 apresentou uma temperatura inicial mais baixa (27,3 °C), com um aumento gradual de aproximadamente 1 °C ao longo do período de tratamento. Já o sistema misto Fe/Al-8/8 exibiu um padrão semelhante ao Fe-16, com diminuição inicial seguida de ligeiro aumento, atingindo $\sim 28,2$ °C, ao fim de 30 min. Estas mudanças moderadas refletem o equilíbrio entre a dissipação da energia elétrica pelo efeito Joule e as trocas térmicas com o meio envolvente, típicas de sistemas laboratoriais operados a corrente constante (Chen, 2004; Mollah et al., 2004), indicando que o processo decorreu sem um aquecimento significativo do reator e não se prevendo impactos adversos sobre a estabilidade eletroquímica nem na integridade dos elétrodos (Mollah et al., 2004).

A condutividade manteve-se praticamente constante ao longo dos ensaios, com valores de $1187 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $1113 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e $1153 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para os sistemas Fe-16, Al-16 e Fe/Al-8/8, respetivamente. Esta estabilidade sugere que a libertação de espécies metálicas e a formação de flocos não alteraram significativamente o equilíbrio iónico global da solução durante o tempo de tratamento, permitindo a manutenção das condições favoráveis à passagem da corrente.

Tabela 5.1 - Condições experimentais do processo de EC em regime de elevado consumo energético.

Material e Número de elétrodos	Tempo de tratamento (min)	Corrente elétrica (A)	Tensão Aplicada (V)	Potência elétrica (W)	Densidade de Corrente (A/cm^2)	pH	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Fe-16	0	~ 10	3,00	30,14	0,19	8,78	29,1	1187
	5		2,77	28,27		8,71	27,3	
	10		2,67	27,25		8,57	27,3	
	15		2,61	26,75		8,09	28,6	
	20		2,61	26,53		9,41	28,4	
	25		2,57	26,26		9,66	28,6	
	30		2,57	26,22		10,70	28,2	
Al-16	0		2,77	28,21		8,78	27,4	1113
	5		2,64	26,93		9,10	27,9	
	10		2,58	26,35		9,01	26,3	
	15		2,60	26,52		9,02	28	
	20		2,61	26,6		9,09	28,6	
	25		2,63	26,87		9,12	27,8	
	30		2,64	26,92		9,33	28,8	
Fe/Al-8/8	0		2,08	22,39		8,80	29,1	1153
	5		2,26	22,99		9,12	27,3	
	10		2,25	23,02		9,17	27,3	
	15		2,26	23,07		9,26	28,6	
	20		2,29	23,41		9,28	28,4	
	25		2,30	23,41		9,38	28,6	
	30		2,31	23,68		9,43	28,2	

No geral, a análise dos resultados da Tabela 5.1 demonstra que, sob condições de corrente elevada ($\sim 10 \text{ A}$) e densidade de corrente constante ($\sim 0,19 \text{ A}/\text{cm}^2$), o material utilizado e a combinação dos elétrodos (Fe-16, Al-16 e Fe/Al-8/8), exercem uma influência determinante no consumo energético e na evolução das propriedades do meio. O sistema com elétrodos Fe/Al-8/8 apresentou a maior eficiência elétrica, traduzida em menores valores de tensão e potência, enquanto o sistema com elétrodos de ferro (Fe-16) induziu

variações mais acentuadas do pH, potencialmente favoráveis à remoção de determinados contaminantes.

A tabela 5.2. apresenta as condições experimentais observadas ao longo do processo de EC em regime de baixo consumo energético, com tensão aplicada na ordem de 1 V. Como expectável, os valores de intensidade de corrente, potência e densidade de corrente, para os diferentes conjuntos de elétrodos, são significativamente mais baixos que os observados anteriormente (Tabela 5.1. vs Tabela 5.2).

Neste regime, as variações observadas na tensão e na corrente são reduzidas, mas mais evidentes do que as registadas no regime de alto consumo energético, que apresentou um comportamento quasi-galvanostático. Uma vez que a fonte foi programada para operar em modo potenciostático, procurando manter uma tensão próxima de 1 V, as pequenas oscilações da tensão medida podem ser atribuídas à resistência dos cabos, às variações da interface eléctrodo/solução e às limitações de resolução da própria fonte de alimentação.

De acordo com a equação 7, pequenas alterações da resistência eléctrica do sistema traduzem-se diretamente em variações da corrente. Dado que a tensão aplicada é baixa e próxima do potencial necessário para promover a dissolução anódica, o sistema torna-se particularmente sensível a fenómenos locais, tais como a formação e libertação de bolhas gasosas, a acumulação de flocos entre os elétrodos, a evolução da camada superficial de oxidação e a eventual passivação parcial dos elétrodos. Estas alterações, embora pouco expressivas, justificam as flutuações observadas nos valores de corrente, potência e densidade de corrente ao longo do ensaio.

No ensaio com elétrodos de ferro (Fe-16), a corrente eléctrica manteve-se próxima de 1,31 A, correspondendo a uma potência média de 1,30 W. Apesar da estabilidade observada, registou-se uma redução discreta da potência necessária para manter a corrente, que pode ser atribuída à progressiva solubilização de espécies iónicas (ferro) e ao ligeiro aumento da temperatura e do pH ao longo do ensaio (Hung et al., 2021).

No ensaio com elétrodos de alumínio (Al-16), registou-se uma corrente eléctrica mais baixa ($\sim 0,74$ A), associada a uma potência de cerca de 0,75 W, o que revela a menor exigência energética dos ensaios realizados. Este comportamento é consistente com a menor densidade de corrente ($\sim 0,01 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), refletindo uma dissolução anódica mais lenta do alumínio e,

consequentemente, sendo expectável uma produção mais moderada do coagulante (Kabdaşlı et al., 2012).

A corrente elétrica mais elevada ($\sim 3,36$ A) foi registada no caso do conjunto de elétrodos misto Fe/Al-8/8, associada a uma potência elétrica na ordem de 3,81 W. A maior intensidade de corrente neste conjunto de elétrodos, relativamente aos conjuntos simples (Fe-16 e Al-16, com intensidades de corrente de $\sim 1,32$ A e $\sim 0,75$ A, respetivamente) pode ser atribuído à combinação de materiais com diferentes potenciais eletroquímicos, promovendo uma maior mobilidade eletrónica e intensificando as reações eletroquímicas, mesmo em regime de baixa tensão. A densidade da corrente mais elevada verificada no conjunto de elétrodos misto Fe/Al-8/8 ($\sim 0,06$ A·cm⁻²) distingue-o claramente dos restantes, sugerindo maior produção de espécies coagulantes (Mahmood et al., 2025).

Em todas as condições testadas, a temperatura do sistema apresentou uma oscilação, situando-se no intervalo entre 23,7 °C e 25,0 °C. Esta estabilidade térmica, é observada transversalmente a todos os regimes de operação, e confirma que os efeitos térmicos dissipados pelo efeito Joule são mínimos nestas densidades de corrente. Do ponto de vista operacional, a temperatura próxima dos valores da temperatura ambiente é altamente favorável, uma vez que garante que a cinética das reações de coagulação e a solubilidade das espécies hidrolisadas não sofrem alterações indesejadas por via térmica (Mallesh, 2018). Esta característica, comum a todos os ensaios realizados, reforça a viabilidade técnica do processo para uma futura escala real, minimizando a necessidade de sistemas auxiliares de controlo de temperatura.

A evolução do pH ao longo dos ensaios realizados em regime de baixo consumo energético evidencia uma tendência global de ligeiro aumento nos três conjuntos de elétrodos. Este comportamento é consistente com o mecanismo catódico da EC, no qual a redução da água conduz à formação de iões hidróxido (OH⁻), promovendo uma progressiva alcalinização do meio (Chen, 2004).

No sistema Fe-16, o pH aumentou de 8,90 para 9,42, correspondendo a uma variação de 0,52. No caso dos elétrodos de Al-16, a evolução foi menos expressiva, de 8,90 para 9,02, traduzindo-se numa variação de 0,12. E no conjunto misto Fe/Al-8/8, o pH passou de 8,86 para 9,21, o que corresponde a uma variação intermédia de 0,35.

Embora estas diferenças devam ser interpretadas com cautela, os resultados sugerem comportamentos distintos consoante o material dos elétrodos, mesmo sob condições operatórias semelhantes. Ainda assim, em todos os casos, as variações observadas foram relativamente moderadas, indicando que, neste regime de operação, o processo não induziu alterações acentuadas do equilíbrio ácido-base do meio.

A condutividade manteve-se praticamente constante ao longo de todos os ensaios (Fe-16, Al-16 e Fe/Al-8/8), com valores entre 1163 e 1193 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Este resultado indica que, apesar da libertação de espécies metálicas para o meio, o equilíbrio iónico global do sistema não foi significativamente alterado durante o tempo de tratamento.

Tabela 5.2 - Condições experimentais do processo de EC em regime de baixo consumo energético.

Material e Número de Elétrodos	Tempo de Tratamento (min)	Tensão Aplicada (V)	Corrente elétrica (A)	Potência elétrica (W)	Densidade de Corrente (A/cm^2)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Fe - 16	0	~ 1	1,32	1,33	0,02	23,7	8,90	1193
	5		1,31	1,30		23,7	9,04	
	10		1,31	1,27		24,3	9,14	
	15		1,31	1,27		24,1	9,22	
	20		1,31	1,27		24,2	9,32	
	25		1,31	1,27		23,9	9,40	
	30		1,31	1,26		24	9,42	
Al - 16	0		0,75	0,75	0,01	24	8,90	1187
	5		0,75	0,77		24	8,93	
	10		0,74	0,76		24	8,96	
	15		0,74	0,76		24	8,97	
	20		0,74	0,75		24,2	9,00	
	25		0,74	0,75		24	9,00	
	30		0,74	0,75		23,7	9,02	
Fe/Al (8/8)	0		3,36	3,59	0,06	24,4	8,86	1163
	5		3,36	3,72		24,4	9,05	
	10		3,36	3,70		24,9	9,16	
	15		3,35	3,70		25	9,18	
	20		3,35	3,70		24,7	9,25	
	25		3,35	3,81		24,8	9,20	
	30		3,35	3,80		24,4	9,21	

De forma geral, os resultados obtidos indicam que o processo de EC pode operar de forma estável em regime de baixo consumo energético, mantendo condições físico-químicas favoráveis, nomeadamente ao nível do pH e da temperatura. Contudo, as condições

operatórias testadas neste regime apontam para uma atuação mais moderada do sistema, em termos de geração de espécies coagulantes e de formação de flocos, devido à menor densidade de corrente, o que poderá limitar a eficiência de remoção de poluentes. Neste contexto, a comparação entre os resultados apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2 evidencia que a redução do consumo energético pode associar-se a uma diminuição do desempenho do processo, sugerindo a necessidade de estabelecer, numa aplicação prática, um compromisso entre eficiência energética e eficácia do tratamento.

5.2. Efeito da EC na remoção de poluentes nas AR da indústria dos curtumes

A Figura 5.1a apresenta o aspeto visual da água residual bruta proveniente da indústria de curtumes, antes de qualquer etapa de filtração ou tratamento. Observa-se um efluente com coloração muito escura e elevada turbidez, indicativo da presença significativa de matéria orgânica, sólidos suspensos e compostos característicos do processo industrial, justificando a necessidade da aplicação de tecnologias de tratamento adequadas.

A Figura 5.1b apresenta um exemplo promissor da evolução do aspeto visual do efluente ao longo de um ensaio de EC, com recolha de amostras em intervalos de 5 minutos. Observa-se, de forma geral, uma redução progressiva da coloração do efluente ao longo do tempo de tratamento, evidenciando a remoção gradual das espécies responsáveis pela turbidez e/ou cor. Este comportamento está associado à formação *in situ* de hidróxidos metálicos, resultantes da dissolução anódica dos elétrodos, os quais promovem a desestabilização e agregação das partículas coloidais presentes no efluente.



Figura 5.1 - Amostras de AR

(a) Amostra não tratada

(b) Amostras recolhidas durante os ensaios, em intervalos de 5 minutos.

A Figura 5.2 apresenta o aspeto visual das amostras recolhidas no final dos ensaios de EC, permitindo uma comparação do efluente tratado nos regimes de operação testados, ao fim de 30 minutos: (a) regime de consumo energético elevado e (b) regime de baixo consumo energético.

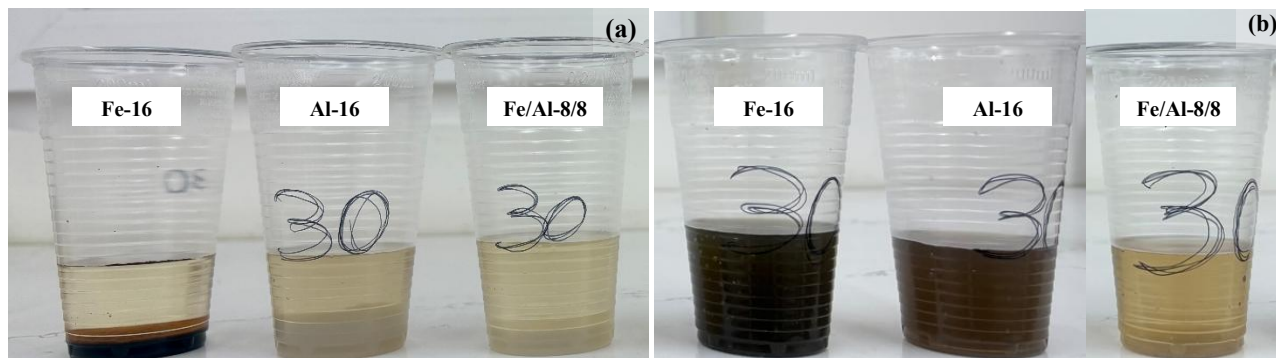


Figura 5.2 - Amostras de AR recolhidas no final dos ensaios de EC

(a) Regime de consumo energético elevado

(b) Regime de consumo energético baixo.

Como se pode verificar, a clarificação do efluente após 30 minutos de tratamento foi mais evidente no regime de consumo energético elevado do que no de baixo consumo (Figura 5.2a vs Figura 5.2b). A redução da cor e a presença de um sobrenadante mais límpido sugerem uma maior formação de espécies coagulantes, favorecendo a formação de flocos e a consequente remoção de poluentes (Figura 5.2a). Contudo, importa referir que as amostras foram observadas após um período de sedimentação de 30 min, pelo que o seu aspeto visual reflete também a capacidade de separação sólido-líquido dos flocos gerados. Assim, a coloração mais intensa e maior turvação nas amostras tratadas em regime de baixo consumo energético podem resultar de dois fatores: i) menor geração de flocos e consequente redução da retenção de poluentes; e/ou ii) geração de flocos que, embora sejam capazes de reter os poluentes, apresentam limitada capacidade de sedimentação (Figura 5.2b). Nestas condições, parte do material desestabilizado pode ter permanecido em suspensão, sendo, contudo, passível de separação por outros métodos, como a flotação. Deste modo, a diferença observada no aspeto das amostras tratadas nos dois regimes deve ser interpretada de forma crítica, uma vez que a eficiência global do processo depende simultaneamente da eficácia da coagulação e das características de separação dos flocos formados.

De forma global, o aspeto das amostras, no que se refere à cor e turvação, parece relacionar-se com o teor de sólidos suspensos remanescente. No regime de elevado consumo energético, os sobrenadantes obtidos nos ensaios Fe-16, Al-16 e Fe/Al-8/8 apresentam-se mais claros,

refletindo as menores concentrações finais de SST nas amostras recolhidas, associadas a remoções compreendidas entre 59 e 70% (Figura 5.2a vs Figura 5.3). Do mesmo modo, a observação visual das amostras em regime de baixo consumo energético evidencia diferenças de coloração e turvação coerentes com a variação dos SST. A amostra tratada no sistema Fe-16 apresenta a coloração mais escura e aspeto mais turvo, associados à permanência de uma quantidade elevada de sólidos suspensos no sobrenadante. A amostra recolhida no sistema Al-16 apresenta uma coloração ainda intensa, mas menor turvação, indicando uma clarificação limitada. E a amostra obtida no Fe/Al-8/8 apresenta um sobrenadante significativamente mais claro e menos turvo, refletindo uma remoção mais eficaz dos sólidos suspensos (Figura 5.2b vs Figura 5.3).

A Figura 5.3 apresenta a concentração final e a eficiência de remoção dos parâmetros de poluição considerados críticos na água residual da indústria de curtumes — SST, CQO, cloretos, óleos e gorduras, crómio total e sulfuretos —, obtidas mediante tratamento com diferentes combinações de elétrodos (Fe-16, Al-16 e Fe/Al-8/8) e regimes de operação, nomeadamente baixo consumo energético ($J \sim 0,01\text{--}0,06 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) e elevado consumo energético ($J \sim 0,19 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

A remoção de SST no processo de EC foi, entre os parâmetros analisados, uma das mais relevantes nas amostras tratadas. Em regime de elevado consumo energético, o melhor desempenho foi obtido com o sistema Fe-16, que apresentou uma eficiência de remoção de 76 %, reduzindo a concentração de SST para aproximadamente 400 mg/L. Os conjuntos Al-16 e Fe/Al-8/8 apresentaram eficiências idênticas, de 59 %, correspondendo a concentrações finais próximas de 700 mg/L.

Em regime de baixo consumo energético, as diferenças entre condições operatórias tornaram-se mais evidentes. O conjunto misto Fe/Al-8/8 apresentou o melhor desempenho, com uma eficiência de remoção de 47 % e uma concentração final de SST de aproximadamente 900 mg/L. O sistema Al-16 revelou uma remoção limitada, de apenas 12 %, mantendo uma concentração final próxima de 1500 mg/L. Por sua vez, o conjunto Fe-16 não evidenciou redução da concentração de SST, mantendo um valor próximo do inicial ($\sim 1700 \text{ mg/L}$). Esta diferença poderá estar relacionada com a natureza dos flocos gerados, tendo a configuração Fe/Al-8/8 originado flocos com melhor capacidade de sedimentação, enquanto os sistemas Fe-16 e Al-16 poderão ter formado flocos menos densos ou menos estáveis, conduzindo à permanência de sólidos em suspensão após o período de

sedimentação. Estes resultados estão de acordo com a literatura, que aponta a EC como uma tecnologia particularmente eficaz na remoção de matéria suspensa e coloidal, devido à formação *in situ* de hidróxidos metálicos e à consequente agregação das partículas. Em particular, Espinoza-Quiñones et al. (2009) reportaram a aplicação da EC a efluentes de curtumes, evidenciando o potencial do processo na remoção de poluentes associados à fração particulada. Do mesmo modo, Emamjomeh & Sivakumar (2009) referem que a remoção de sólidos suspensos constitui, frequentemente, um dos desempenhos mais consistentes desta tecnologia, embora fortemente dependente da densidade da corrente, do material dos elétrodos e das características de separação dos flocos formados. Apesar das eficiências de remoção observadas, todas as concentrações finais de SST permaneceram acima dos valores limite de emissão estabelecidos pela legislação aplicável, nomeadamente 35 mg/L (Decreto-Lei n.º 152/97) e 60 mg/L (Decreto-Lei n.º 236/98).

A remoção de CQO apresentou eficiências moderadas, variando entre 40 % para o sistema Fe-16 em regime de elevado consumo energético e para o conjunto Fe/Al-8/8 em regime de baixo consumo, e 62 e 64 % para os conjuntos Al-16 e Fe/Al-8/8 em regime de elevado consumo energético, respetivamente. Os piores desempenhos registaram-se para as configurações Fe-16 e Al-16 em regime de baixo consumo energético, com eficiências residuais de apenas 4 % e 9 %. Mesmo nas condições de tratamento mais favoráveis, as concentrações finais de CQO permaneceram acima dos valores limite de emissão estabelecidos na legislação aplicável, nomeadamente nos Decretos-Lei n.º 152/97 e n.º 236/98, ou seja, 125 mg O₂/L e 150 mg O₂/L, respetivamente. Estes resultados evidenciam que, nas condições testadas, a EC não foi suficiente, por si só, para assegurar o cumprimento legal relativamente a este parâmetro. Os resultados obtidos são, contudo, coerentes com a literatura, que refere que a remoção de CQO por EC tende a ser inferior à observada para parâmetros associados à fração particulada, como SST ou crómio total, uma vez que parte significativa da matéria orgânica permanece dissolvida (Bhagawati et al., 2024). Estudos realizados com águas residuais de curtumes reportam eficiências de remoção de CQO superiores, na ordem dos 80–96 %, mas geralmente associadas a tempos de tratamento mais longos, densidades de corrente mais elevadas ou integração com processos complementares (Deghles, 2019; Bhagawati et al., 2024). Tal como no presente trabalho, os materiais usados nos elétrodos do sistema de EC foram o ferro (Deghles, 2019) ou uma combinação de ferro e alumínio (Bhagawati et al., 2024).

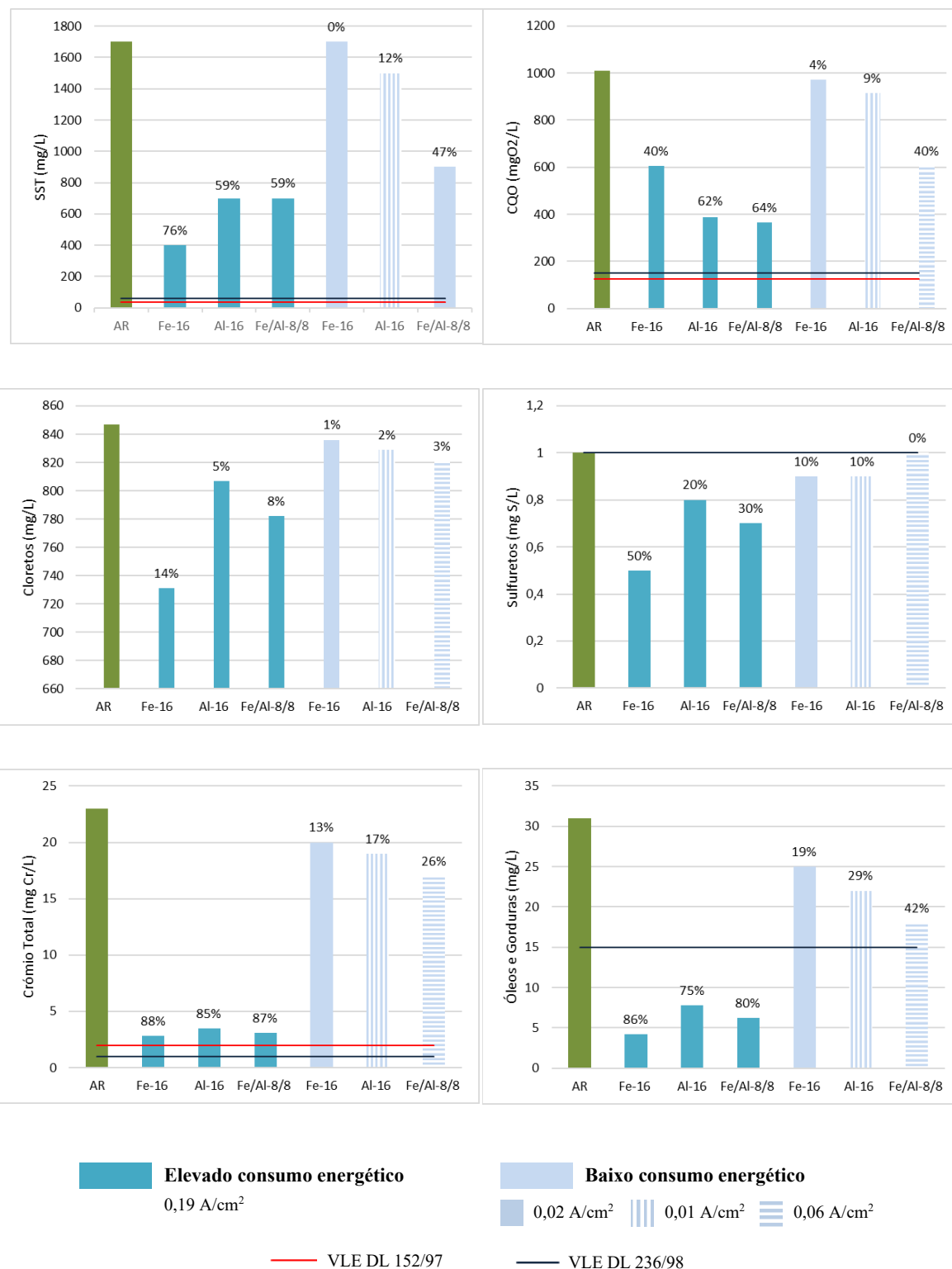


Figura 5.3 - Concentração e eficiência de remoção de SST, CQO, Cloretos, Sulfuretos, Crômio Total e Óleos e gorduras em AR tratadas por EC em regimes de elevado e baixo consumo energético.

A redução de cloretos mais significativa foi de 14%, registada com o conjunto Fe-16 em regime de elevado consumo energético. Os restantes sistemas apresentaram eficiências de

remoção reduzidas, variando entre cerca de 1% e 8%, com valores ligeiramente superiores nas condições de maior densidade de corrente (maior consumo energético). Este comportamento era expectável, uma vez que a EC atua preferencialmente na remoção de partículas suspensas e compostos coloidais, não sendo particularmente eficaz na remoção de iões dissolvidos, como o cloreto. Assim, a diminuição observada poderá estar associada a mecanismos secundários, como a adsorção parcial nos flocos de hidróxidos metálicos formados durante o processo (Emamjomeh & Sivakumar, 2009; Mollah et al., 2001). Relativamente ao enquadramento legal, importa referir que os cloretos não apresentam valores limite de emissão específicos nos Decretos-Lei n.º 152/97 e n.º 236/98 para descarga em meio hídrico, pelo que a sua avaliação deve ser interpretada no contexto global da qualidade do efluente. Ainda assim, os valores finais obtidos mantiveram-se elevados, evidenciando que a EC, nas condições testadas, não é eficaz na remoção deste parâmetro.

Relativamente aos sulfuretos, a concentração inicial na AR a tratar (1,0 mg S/L) diminui na maioria das condições testadas. O melhor resultado foi obtido com o conjunto Fe-16 em regime de elevado consumo energético, com concentração final de cerca de 0,5 mg S/L e eficiência de remoção de 50 %. Nas mesmas condições, os sistemas Al-16 e Fe/Al-8/8 apresentaram concentrações finais de aproximadamente 0,8 e 0,7 mg S/L, correspondentes a eficiências de 20 % e 30 %, respetivamente. Em regime de baixo consumo energético, a remoção foi menos expressiva: os conjuntos Fe-16 e Al-16 permitiram reduzir a concentração para cerca de 0,9 mg S/L, correspondendo a 10 % de remoção, enquanto a configuração Fe/Al-8/8 não evidenciou redução mensurável, mantendo um valor próximo do inicial. Estes resultados sugerem que a remoção de sulfuretos é favorecida por condições de maior densidade de corrente e, em particular, pela utilização de eléctrodos de ferro. Esta tendência é consistente com a literatura, embora a comparação deva ser feita tendo em conta as condições operatórias utilizadas. (Feng et al., (2007), no tratamento de efluentes de curtumes por EC com eléctrodos de ferro e alumínio, verificaram que os eléctrodos de ferro apresentavam melhor desempenho na remoção de sulfuretos quando aplicadas densidades de corrente entre 10 e 20 mA/cm², atingindo eficiências superiores a 90 %. Os autores associaram este comportamento à formação de precipitados escuros de sulfureto de ferro (FeS), favorecendo a remoção das espécies sulfuradas. No presente trabalho, os melhores resultados foram igualmente obtidos com eléctrodos de ferro, mas para densidades de corrente significativamente distintas: cerca de 0,19 A/cm² no regime de elevado consumo energético e 0,02 A/cm² no regime de baixo consumo energético. Apesar da densidade de corrente mais

elevada ter conduzido, de forma geral, a melhores eficiências, a remoção máxima obtida foi de apenas 50 %, valor bastante inferior ao reportado por (Feng et al., 2007). De forma semelhante, Muruganathan, (2004), no tratamento de águas residuais de curtumes por eletroflotação, observaram remoções de sulfuretos entre 70 e 95 %, dependendo do tipo de eletrodo, da densidade de corrente aplicada e da concentração inicial de sulfuretos. Os autores referem que a eficiência aumenta com a densidade de corrente até um determinado limite, acima do qual a melhoria tende a estabilizar. As eficiências mais moderadas obtidas no presente trabalho poderão estar relacionadas com a reduzida concentração inicial de sulfuretos na água residual (~ 1 mg S/L), com o tempo de tratamento limitado a 30 minutos e com a possibilidade de parte das espécies sulfuradas permanecerem dissolvidas, sem formação de precipitados ou flocos facilmente separáveis. Do ponto de vista legal, apenas o Decreto-Lei n.º 236/98 estabelece um valor limite de emissão para sulfuretos, fixado em 1 mg S/L, que já era cumprido na amostra a tratar; o Decreto-Lei n.º 152/97 não estabelece limite específico para este parâmetro.

Em todas as condições operatórias do regime de consumo energético elevado, o Crómio Total apresentou redução significativa, com eficiências de 88 % (Fe-16), 85 % (Al-16) e 87 % (Fe/Al-8/8), resultando em concentrações finais no intervalo 2,8–3,5 mg Cr/L. Em regime de baixo consumo energético, a remoção de crómio foi substancialmente inferior. O sistema Fe-16 apresentou a menor eficiência, de aproximadamente 13 %, conduzindo a uma concentração final próxima de 20 mg Cr/L. Os conjuntos Al-16 e Fe/Al-8/8 revelaram desempenhos ligeiramente superiores, com eficiências de remoção de 17 % e 26 %, respetivamente, correspondentes a concentrações finais de cerca de 19 e 17 mg Cr/L. Os resultados obtidos confirmam que a remoção de crómio é fortemente favorecida por condições de maior densidade da corrente, devido ao aumento da dissolução anódica e à consequente formação de hidróxidos metálicos capazes de adsorver e precipitar as espécies de crómio presentes no efluente. Em particular, a utilização de eletrodos de ferro, nos conjuntos Fe-16 e Fe/Al-8/8, em regime de elevado consumo energético, mostrou-se ligeiramente mais eficaz do que a utilização de eletrodos de alumínio (87 % e 88 % vs 85 %), o que poderá estar relacionado com a maior afinidade do Cr (III) pelos hidróxidos de ferro formados durante a EC. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, que refere a EC como uma tecnologia particularmente eficaz para a remoção de crómio nos efluentes de curtumes. Genawi et al., (2020) reportaram remoções máximas de crómio próximas de 100 % no tratamento de efluentes da curtimenta contendo elevadas

concentrações de crómio trivalente, utilizando elétrodos de ferro e densidades de corrente otimizadas, enquanto Deghles & Kurt, (2016) obtiveram cerca de 99 % de remoção de crómio total com elétrodos de ferro e alumínio em águas residuais de curtumes. As eficiências observadas no presente trabalho, embora inferiores, encontram-se dentro da gama reportada para condições operatórias com menor intensidade de corrente e tempos de tratamento mais curtos, reforçando a influência determinante da densidade de corrente e da configuração dos elétrodos na remoção deste parâmetro. Do ponto de vista legal, os valores limite de emissão para crómio total são de 1 mg Cr/L no Decreto-Lei n.º 236/98 e de 2 mg Cr/L no Decreto-Lei n.º 152/97. Assim, apesar das elevadas eficiências de remoção observadas num regime de elevado consumo energético, nenhuma das combinações testadas permitiu cumprir integralmente os limites legais, embora os resultados obtidos com Fe-16 e Fe/Al-8/8 se aproximem do valor estabelecido no Decreto-Lei n.º 152/97 (2 mg Cr/L). Em regime de baixo consumo energético, todas as concentrações finais permaneceram muito acima dos limites legais.

O parâmetro de Óleos e Gorduras, com uma concentração inicial de aproximadamente 31 mg/L, apresentou uma redução significativa após tratamento por EC, sobretudo nos ensaios realizados em regime de elevado consumo energético. O melhor desempenho foi obtido com o sistema Fe-16, que permitiu reduzir a concentração para cerca de 4 mg/L, correspondente a uma eficiência de remoção de 86 %. Os conjuntos Fe/Al-8/8 e Al-16 apresentaram igualmente resultados favoráveis, com eficiências de 80 % e 75 %, respetivamente, e concentrações finais de aproximadamente 6 e 8 mg/L. Em regime de baixo consumo energético, a remoção foi menos expressiva, tendo a configuração Fe/Al-8/8 apresentado o melhor resultado, com 42 % de remoção e concentração final próxima de 18 mg/L; os sistemas Al-16 e Fe-16 registaram eficiências de 29 % e 19 %, correspondentes a concentrações finais de cerca de 22 e 25 mg/L. Os resultados obtidos indicam que a remoção de óleos e gorduras foi favorecida pelas condições de maior densidade de corrente, o que é consistente com a literatura. Xu & Zhu, (2004) verificaram que, no tratamento de águas residuais oleosas do sector de restauração por EC, a eficiência do processo aumenta com a densidade de corrente e com o tempo de tratamento, em resultado da maior geração de espécies coagulantes e do reforço dos mecanismos de separação. De forma semelhante, Rincón & La Motta, (2014), ao estudarem a remoção simultânea de óleos e metais em efluentes gerados a bordo de um navio, demonstraram que a combinação entre coagulação e flotação é determinante na remoção de compostos oleosos, sendo favorecida pela formação

de hidróxidos metálicos e pela adesão das gotículas de óleo às bolhas gasosas. Assim, os resultados observados no presente trabalho, especialmente para os ensaios em regime de elevado consumo energético, são coerentes com o comportamento descrito para este tipo de poluente em sistemas de EC. No que respeita ao enquadramento legal, o Decreto-Lei n.º 236/98 estabelece um valor limite de emissão de 15 mg/L para óleos e gorduras, enquanto o Decreto-Lei n.º 152/97 não define um valor limite específico para este parâmetro. Deste modo, todas as combinações de elétrodos ensaiadas em regime de elevado consumo energético permitiram cumprir o limite definido no Decreto-Lei n.º 236/98, uma vez que as concentrações finais obtidas foram inferiores a 15 mg/L. Em contrapartida, nenhuma das condições testadas em regime de baixo consumo energético permitiu atingir esse valor, mantendo-se as concentrações finais entre 18 e 25 mg/L.

De forma global, os resultados obtidos mostram que o desempenho da EC depende não só da densidade de corrente aplicada, mas também do material dos elétrodos e das características dos flocos gerados. Em regime de elevado consumo energético, a maior dissolução anódica favoreceu, em geral, a formação de espécies coagulantes e de flocos mais abundantes, conduzindo a melhores eficiências de remoção e a uma clarificação visual mais evidente da água residual. Os elétrodos de ferro tenderam a originar flocos mais densos e com melhor capacidade de sedimentação, o que poderá ajudar a explicar os melhores resultados obtidos para parâmetros como o crómio total, os óleos e gorduras e, em alguns casos, os SST. Pelo contrário, em algumas condições de baixo consumo energético, os flocos formados aparentaram menor densidade e menor aptidão para sedimentar, o que poderá ter contribuído para a permanência de material em suspensão, aspeto particularmente relevante tendo em conta que as amostras foram recolhidas após um período de sedimentação.

As observações descritas no Capítulo 5.1, nomeadamente a diminuição da tensão no sistema Fe-16, a estabilidade relativa observada no conjunto Al-16 e o aumento da tensão no sistema Fe/Al-8/8, sugerem que a evolução superficial dos elétrodos influenciou o comportamento do processo. Em particular, a formação de camadas de óxidos avermelhados nos elétrodos de ferro e de depósitos esbranquiçados nos de alumínio poderá ter alterado a área eletroativa disponível e promovido fenómenos de desgaste ou passivação, afetando a produção de espécies coagulantes ao longo dos ensaios.

6. Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo realizar uma avaliação preliminar da aplicação da eletrocoagulação no tratamento de águas residuais provenientes da indústria de curtumes, analisando o desempenho do processo com diferentes combinações de elétrodos, nomeadamente, Fe-16, Al-16 e Fe/Al-8/8, e sob dois regimes de operação distintos, designadamente de baixo e elevado consumo energético.

Os resultados obtidos mostram que a EC permitiu reduzir de forma significativa alguns dos parâmetros mais relevantes deste tipo de efluente, nomeadamente os SST, o crómio total e os óleos e gorduras. De forma geral, as melhores eficiências de remoção foram obtidas num regime de maior densidade da corrente (maior consumo energético), o que é coerente com a maior dissolução anódica e consequente produção de espécies coagulantes. Nestas condições, registaram-se eficiências máximas de cerca de 76 % para os SST, 88 % para o crómio total, e 86 % para os óleos e gorduras.

A EC com elétrodos de ferro apresentou, de modo geral, o melhor desempenho e a maior consistência na remoção dos parâmetros analisados, sobretudo em regime de elevado consumo energético, no qual se obtiveram as maiores eficiências de remoção de crómio total, óleos e gorduras e, em alguns casos, de SST. O conjunto misto Fe/Al-8/8 revelou desempenho intermédio face aos sistemas exclusivamente de ferro e de alumínio, destacando-se na remoção da CQO, onde registou as maiores eficiências. Os elétrodos de alumínio conduziram à maior variabilidade nos resultados, apresentado menor consistência na remoção dos parâmetros avaliados entre os diferentes regimes de operação.

As diferenças observadas entre os materiais parecem estar associadas não apenas à quantidade de espécies coagulantes produzidas, mas também às características dos flocos formados. Os sistemas com ferro tenderam a originar flocos mais densos e com melhor capacidade de sedimentação, enquanto, em algumas condições, os flocos obtidos com alumínio ou com a configuração mista aparentaram menor aptidão para sedimentar, o que poderá ter condicionado os resultados, tendo em conta que as amostras foram recolhidas após um período de sedimentação.

Apesar das remoções obtidas, não foi possível assegurar, de forma consistente, o cumprimento dos valores limite de emissão para todos os parâmetros analisados. Em particular, os valores finais de SST e CQO permaneceram acima dos limites legais em todas as condições testadas, indicando que a EC, nas condições estudadas, não deverá ser encarada como solução única de tratamento. Os resultados obtidos apontam antes para a sua utilização como etapa intermédia ou complementar, integrada numa linha de tratamento mais abrangente.

A interpretação dos resultados deve, contudo, ter em conta várias limitações do trabalho desenvolvido. O número reduzido de ensaios e a ausência de replicação experimental não permitem avaliar a variabilidade e a reprodutibilidade dos resultados obtidos. Os ensaios decorreram sem agitação, o que pode ter influenciado a formação, crescimento e separação dos flocos. Observou-se ainda desgaste progressivo dos elétrodos ao longo dos ensaios, com formação de camadas de óxidos avermelhados nos elétrodos de ferro e depósitos esbranquiçados nos de alumínio. Estes fenómenos alteram a área eletroativa disponível e, consequentemente, as condições reais de operação ao longo do tempo. Por fim, os ensaios foram realizados à escala laboratorial, em modo *batch* e com apenas 3 L de efluente, o que pode limitar a representatividade das condições de operação, nomeadamente em termos de hidrodinâmica e transferência de massa.

Neste contexto, considera-se que a prioridade para trabalhos futuros deverá passar, numa primeira fase, pela repetição dos ensaios realizados nas condições mais favoráveis identificadas neste estudo, de forma a avaliar a reprodutibilidade dos resultados e a consolidação das tendências observadas. Em simultâneo, deverá ser efetuada uma otimização mais sistemática dos principais parâmetros operatórios, nomeadamente densidade da corrente, tempo de eletrólise, espaçamento entre elétrodos e condições de agitação, procurando compreender a sua influência na formação e sedimentação dos flocos.

Numa fase posterior, e após validação experimental das condições mais promissoras, será pertinente aprofundar a integração da EC com tecnologias complementares, particularmente para os parâmetros que possam permanecer acima dos limites legais. Em concreto, a associação da EC a uma etapa de sedimentação/flotação seguida de filtração poderá contribuir para melhorar a remoção de SST, enquanto a integração com processos de oxidação avançada ou de membranas poderá ser relevante para a redução adicional da CQO. Só após esta etapa de otimização e validação deverá ser considerada a realização de ensaios

em regime contínuo e a maior escala, de forma a avaliar a aplicabilidade técnica e a viabilidade económica do processo em contexto industrial.

Em síntese, os resultados obtidos constituem uma base exploratória relevante para a avaliação da EC no tratamento de águas residuais da indústria de curtumes, evidenciando o interesse da tecnologia como etapa complementar de tratamento, mas também a necessidade de aprofundamento e validação em estudos futuros.

Bibliografia

- Abdallah S. Mohammed, Ayman El-Gendi, K.M. El-Khatib, & Samir H. Hassan. (2021). *Treatment of Textile Wastewater by Electrocoagulation Method: Case Study; Odiba Textile, Dyeing & Finishing Company*.
<https://www.naturalspublishing.com/files/published/5ja4bu2541x8v2.pdf>
- Adamović, S., Milošević, R., & Prica, M. (2025). Optimizing batch electrocoagulation-flotation for emerging industrial wastewaters: A review on the state-of-the-art. *Desalination and Water Treatment*, 321, 100982.
<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100982>
- Adou, K. E., Kouakou, A. R., Ehouman, A. D., Tyagi, R. D., Drogui, P., & Adouby, K. (2022). Coupling anaerobic digestion process and electrocoagulation using iron and aluminium electrodes for slaughterhouse wastewater treatment. *Scientific African*, 16, e01238. <https://doi.org/10.1016/J.SCIAF.2022.E01238>
- Akkaya, G. K. (2022). Treatment of petroleum wastewater by electrocoagulation using scrap perforated (Fe-anode) and plate (Al and Fe-cathode) metals: Optimization of operating parameters by RSM. *Chemical Engineering Research and Design*, 187, 261–275. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.08.048>
- Alavijeh, H. N., Sadeghi, M., Kashani, M. R. K., & Moheb, A. (2022). Efficient Chemical Coagulation-Electrocoagulation-Membrane Filtration Integrated Systems for Baker's Yeast Wastewater Treatment: Experimental and Economic Evaluation. *Cleaner Chemical Engineering*, 3, 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100032>
- AlJaberi, F. Y. (2023). New design of an electrocoagulation reactor to remove pollutants from groundwater: Analysis and optimization using response surface methodology. *South African Journal of Chemical Engineering*, 46, 205–216.
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.08.008>
- Álvarez, J. M., Arrieta Zuccalli, M. B., Arturi, T., & Bianchi, G. L. (2023). Combined electrocoagulation and electrooxidation treatment system for real effluents from the fishing industry. *Heliyon*, 9(4), e14906. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14906>
- Al-Zghoul, T. M., Al-Qodah, Z., & Al-Jamrah, A. (2023). Performance, Modeling, and Cost Analysis of Chemical Coagulation-Assisted Solar Powered Electrocoagulation Treatment System for Pharmaceutical Wastewater. *Water*, 15(5), 980.
<https://doi.org/10.3390/w15050980>
- Ankoliya, D., Mudgal, A., Sinha, M. K., Patel, V., & Patel, J. (2023). Application of electrocoagulation process for the treatment of dairy wastewater: A mini review. *Materials Today: Proceedings*, 77, 117–124.
<https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.10.254>

- Apaydin, Ö., & Kurt, U. (2009). An Investigation on the Treatment of Tannery Wastewater by Electrocoagulation. In *Global NEST Journal* (Vol. 11, Number 4).
- Aquanena. (2022). *Memória Descritiva Renovação da Licença Ambiental Aterro de Lamas 2022*.
- Arabian, D. (2021). Optimization of electrocoagulation system for municipal wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 217, 145–158. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26771>
- Asfaha, Y. G., Zewge, F., Yohannes, T., & Kebede, S. (2022). Application of hybrid electrocoagulation and electrooxidation process for treatment of wastewater from the cotton textile industry. *Chemosphere*, 302, 134706. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134706>
- Aygun, A., Nas, B., & Sevimli, M. F. (2019). Treatment of reactive dyebath wastewater by electrocoagulation process: Optimization and cost-estimation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36(9), 1441–1449. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0334-7>
- Prashant Basavaraj Bhagawati, Kiran Kumar H S., Lokeshappa B., Farideh Malekdar, Suhas Sapate, Abideen Idowu Adeogun, Sharanappa Chapi, Lalit Goswami, Sayedali Mirkhalafi, & Mika Sillanpää. (2024). Prediction of electrocoagulation treatment of tannery wastewater using multiple linear regression based ANN: Comparative study on plane and punched electrodes. *Desalination and Water Treatment*, 319, 100530. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100530>
- Biocouro. (2025). *BioCouro*. <https://www.biocouro.pt/pt/sobre-o-produto>
- Boinpally, S., Kolla, A., Kainthola, J., Kodali, R., & Vemuri, J. (2023). A state-of-the-art review of the electrocoagulation technology for wastewater treatment. *Water Cycle*, 4, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.watcyc.2023.01.001>
- Carneiro, C. (2020). *Refinação do efluente da ETAR de uma fábrica de curtumes*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11–41. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>
- Ciblak, A., Mao, X., Padilla, I., Vesper, D., Alshawabkeh, I., & Alshawabkeh, A. N. (2012). Electrode effects on temporal changes in electrolyte pH and redox potential for water treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47(5), 718–726. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.660088>
- CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro. (2015). *Boas Práticas para o Setor de Curtumes*.
- CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro. (2021). *Manual de Utilização de Substâncias Químicas na Indústria de Curtumes*.

- Curtume Cobrasil. (2025). *Nosso Processo*. <https://www.cobrasil.com.br/pt/nosso-processo>
- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., & Djafarzadeh, N. (2006). Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 129(1–3), 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.033>
- Das, P. P., Sharma, M., & Purkait, M. K. (2022). Recent progress on electrocoagulation process for wastewater treatment: A review. *Separation and Purification Technology*, 292, 121058. <https://doi.org/10.1016/J.SEP PUR.2022.121058>
- Deghles, A. (2019). Treatment of Tannery Wastewater by the Application of Electrocoagulation Process Using Iron and Aluminum Electrodes. *Green and Sustainable Chemistry*, 09(04), 119–134. <https://doi.org/10.4236/gsc.2019.94009>
- Deghles, A., & Kurt, U. (2016). Treatment of raw tannery wastewater by electrocoagulation technique: optimization of effective parameters using Taguchi method. *Desalination and Water Treatment*, 57(32), 14798–14809. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1074622>
- Dermouchi, A., Lendormi, T., Arris, S., Zerdazi, R., Lanoiselle, J.-L., & Bencheikh-Lehocine, M. (2021). The feasibility of combining an electrocoagulation process and a biological treatment for the degradation of cutting oil emulsions. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 220, 265–276. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26930>
- El-Gawad, H. A., Hassan, G. K., Aboelghait, K. M., Mahmoud, W. H., Mohamed, R. M., & Afify, A. A. (2023). Removal of chromium from tannery industry wastewater using iron-based electrocoagulation process: experimental; kinetics; isotherm and economical studies. *Scientific Reports*, 13(1), 19597. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-46848-9>
- Emamjomeh, Mohammad. M., & Sivakumar, Muttucumar. (2009). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*, 90(5), 1663–1679. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.011>
- Espinoza-Quñones, F. R., Fornari, M. M. T., Módenes, A. N., Palácio, S. M., da Silva, F. G., Szymanski, N., Kroumov, A. D., & Trigueros, D. E. G. (2009). Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, 151(1–3), 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.043>
- ETAR Alcanena. (2021). *ETAR Alcanena*. <https://aquanena.pt/react-eu-2021-intervencoes-prioritarias/>
- Feng, J., Sun, Y., Zheng, Z., Zhang, J., LI, S., & Tian, Y. (2007). Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *Journal of Environmental Sciences*, 19(12), 1409–1415. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60230-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60230-7)

- Gahrouei, A. E., Rezapour, A., Pirooz, M., & Pourebrahimi, S. (2024). From classic to cutting-edge solutions: A comprehensive review of materials and methods for heavy metal removal from water environments. *Desalination and Water Treatment*, 319, 100446. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100446>
- Gasmi, A., Ibrahim, S., Elboughdiri, N., Tekaya, M. A., Ghernaout, D., Hannachi, A., Mesloub, A., Ayadi, B., & Kolsi, L. (2022). Comparative Study of Chemical Coagulation and Electrocoagulation for the Treatment of Real Textile Wastewater: Optimization and Operating Cost Estimation. *ACS Omega*, 7(26), 22456–22476. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01652>
- Gemata. (2025). *Megastar*. https://th.linkedin.com/posts/gemata-spa_gemata-megastar-rollermachine-activity-6720308035186659329-M1qv?trk=public_profile_like_view
- Genawi, N. M., Ibrahim, M. H., El-Naas, M. H., & Alshaik, A. E. (2020). Chromium Removal from Tannery Wastewater by Electrocoagulation: Optimization and Sludge Characterization. *Water*, 12(5), 1374. <https://doi.org/10.3390/w12051374>
- Ghosh, D., Medhi, C. R., & Purkait, M. K. (2008). Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. *Chemosphere*, 73(9), 1393–1400. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.041>
- Hafiz, M. A., Hawari, A. H., Das, P., Khan, S., & Altaee, A. (2020). Comparison of dual stage ultrafiltration and hybrid ultrafiltration-forward osmosis process for harvesting microalgae (*Tetraselmis* sp.) biomass. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 157, 108112. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108112>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>
- Harahap, M. G., Abfertiawan, M. S., Syafila, M., Handajani, M., & Gultom, T. H. (2024). Electrocoagulation for nickel, chromium, and iron removal from mine water using aluminum electrodes. *Heliyon*, 10(23), e40784. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40784>
- Holt, P. K., Barton, G. W., & Mitchell, C. A. (2005). The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*, 59(3), 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.023>
- Hung, D. P., Oanh, L. T. K., Chi, V. T. D., Thinh, L. N. Q., Nguyen, D. T., Tuan, N. Q., & Han, H. T. N. (2021). Applicability Assessment of Electrocoagulation in Real Dyeing Wastewater Treatment. *Nature Environment and Pollution Technology*, 20(2). <https://doi.org/10.46488/NEPT.2021.v20i02.015>

- Ilhan, F., Ulucan-Altuntas, K., Avsar, Y., Kurt, U., & Saral, A. (2019). Electrocoagulation process for the treatment of metal-plating wastewater: Kinetic modeling and energy consumption. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 13(5), 73. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1152-1>
- Jang, A., Jung, J.-T., Kang, H., Kim, H.-S., & Kim, J.-O. (2017). Reuse of effluent discharged from tannery wastewater treatment plants by powdered activated carbon and ultrafiltration combined reverse osmosis system. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(1), 97–102. <https://doi.org/10.2166/wrd.2016.001>
- Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı, T., & Tünay, O. (2012). Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. *Environmental Technology Reviews*, 1(1), 2–45. <https://doi.org/10.1080/21622515.2012.715390>
- Khan, S. U., Khalid, M., Hashim, K., Jamadi, M. H., Mousazadeh, M., Basheer, F., & Farooqi, I. H. (2023). Efficacy of Electrocoagulation Treatment for the Abatement of Heavy Metals: An Overview of Critical Processing Factors, Kinetic Models and Cost Analysis. *Sustainability*, 15(2), 1708. <https://doi.org/10.3390/su15021708>
- Kobyas, M., Can, O. T., & Bayramoglu, M. (2003). Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 100(1–3), 163–178. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00102-X)
- Kobyas, M., Demirbas, E., Can, O., & Bayramoglu, M. (2006). Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 132(2–3), 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.084>
- López-Guzmán, M., Flores-Hidalgo, M. A., & Reynoso-Cuevas, L. (2021). Electrocoagulation Process: An Approach to Continuous Processes, Reactors Design, Pharmaceuticals Removal, and Hybrid Systems—A Review. *Processes*, 9(10), 1831. <https://doi.org/10.3390/pr9101831>
- Mahmood, M., Yasri, N. G., & Roberts, E. P. L. (2025). Electrocoagulation Using a Hybrid Combination of Iron and Aluminum Electrodes with Asymmetric Polarity Reversal. *ACS ES&T Water*, 5(2), 703–712. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.4c00762>
- Malles, D. B. (2018). A Review of Electrocoagulation Process for Wastewater Treatment. *International Journal of ChemTech Research*. <https://doi.org/10.20902/IJCTR.2018.110333>
- Matos José Saldanha, L. C. F. F. L. I. P. M. M. P. M. R. (2021). *Plano-Estrategico_V16-02-abril-2021*.
- Meena, S. K., Meena, S. O., & Sangal, V. K. (2024). Once through continuous mode electrocoagulation for tannery wastewater remediation: Process optimization and

- performance evaluation. *Journal of the Indian Chemical Society*, 101(8), 101212.
<https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101212>
- Melanda, C. (2020). *Mestrado em Design de Produto*. www.esad.ipleiria.pt
- Merma, A. G., Santos, B. F., Rego, A. S. C., Hacha, R. R., & Torem, M. L. (2020). Treatment of oily wastewater from mining industry using electrocoagulation: Fundamentals and process optimization. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(6), 15164–15176. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2020.10.107>
- Mollah, M. Y. A., Gomes, J. A. G., Das, K. K., & Cocke, D. L. (2010). Electrochemical treatment of Orange II dye solution—Use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 851–858.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.09.131>
- Mollah, M. Y. A., Morkovsky, P., Gomes, J. A. G., Kesmez, M., Parga, J., & Cocke, D. L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1–3), 199–210.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2004.08.009>
- Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC) — science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 29–41.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5)
- Moussa, D. T., El-Naas, M. H., Nasser, M., & Al-Marri, M. J. (2017). A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. *Journal of Environmental Management*, 186, 24–41.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>
- Município de Alcanena. (2021). *Regulamento dos Serviços de Abastecimento de Água e de Saneamento de Águas Residuais Urbanas do Concelho de Alcanena*.
- Município de Valongo. (2015). *Regulamento de Serviços de Abastecimento de Água e Saneamento*.
- Murugananthan, M. (2004). Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 109(1–3), 37–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.12.009>
- Nofri Naldi, Hazmi, A., Reni Desmiarti, & Primas Emeraldi. (2025). Electrocoagulation in Wastewater Treatment: A Comprehensive Review on Parameters and Applications. *Andalas Journal of Electrical and Electronic Engineering Technology*, 5(2), 38–49.
<https://doi.org/10.25077/ajeeet.v5i2.163>
- Patel, S. K., Shukla, S. C., Natarajan, B. R., Asaithambi, P., Dwivedi, H. K., Sharma, A., Singh, D., Nasim, M., Raghuvanshi, S., Sharma, D., Sen, S., Dubey, S., & Prajapati, A. K. (2025a). State of the art review for industrial wastewater treatment by

- electrocoagulation process: Mechanism, cost and sludge analysis. *Desalination and Water Treatment*, 321, 100915. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100915>
- Patel, S. K., Shukla, S. C., Natarajan, B. R., Asaithambi, P., Dwivedi, H. K., Sharma, A., Singh, D., Nasim, M., Raghuvanshi, S., Sharma, D., Sen, S., Dubey, S., & Prajapati, A. K. (2025b). State of the art review for industrial wastewater treatment by electrocoagulation process: Mechanism, cost and sludge analysis. *Desalination and Water Treatment*, 321, 100915. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100915>
- Religa, P., & Kaźmierczak, B. (2023). Mechanism of Chromium Separation and Concentration from Tannery Wastewater by Membrane Methods. *Membranes*, 13(3), 295. <https://doi.org/10.3390/membranes13030295>
- Rincón, G. J., & La Motta, E. J. (2014). Simultaneous removal of oil and grease, and heavy metals from artificial bilge water using electro-coagulation/flotation. *Journal of Environmental Management*, 144, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.05.004>
- Rodrigues, A. C. , P. M. L. , & S. T. (2012). *Impactes Ambientais da Indústria de Curtumes e Tecnologias de Tratamento de Efluentes*.
- Santos Águeda, M. (2024). *Processo de curtume sustentável: consumo de água e qualidade da água residual*.
- Shah, A. A., Walia, S., & Kazemian, H. (2024a). Advancements in combined electrocoagulation processes for sustainable wastewater treatment: A comprehensive review of mechanisms, performance, and emerging applications. *Water Research*, 252, 121248. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2024.121248>
- Shah, A. A., Walia, S., & Kazemian, H. (2024b). Advancements in combined electrocoagulation processes for sustainable wastewater treatment: A comprehensive review of mechanisms, performance, and emerging applications. In *Water Research* (Vol. 252). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121248>
- Shahedi, A., Darban, A. K., Taghipour, F., & Jamshidi-Zanjani, A. (2020). A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes. *Current Opinion in Electrochemistry*, 22, 154–169. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.009>
- SIR - Sistema de Indústria Responsável. (2020). *Guia de orientação sobre o licenciamento e exercício da atividade*.
- Solano Huerta, I. S., Roa Morales, G., Balderas Hernández, P., Barrera Díaz, C. E., Pavón Silva, T. B., Ávila Pérez, P., & Rodríguez Torres, I. (2025). Technical Considerations for Designing an Electrocoagulation Reactor for Wastewater Treatment: A Brief Review. *Processes*, 13(6), 1679. <https://doi.org/10.3390/pr13061679>
- Valdiviezo-Gonzales. (2023). *Kinetic Study of Electrocoagulation of Tannery Wastewater*.

- Valente, G. de F. S., Mendonça, R. C. S., & Pereira, J. A. M. (2015). The efficiency of electrocoagulation using aluminum electrodes in treating wastewater from a dairy industry. *Ciência Rural*, 45(9), 1713–1719. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20141172>
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., & Sozhan, G. (2011). Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.081>
- Xu, X., & Zhu, X. (2004). Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. *Chemosphere*, 56(10), 889–894. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.003>
- Zaied, M., & Bellakhal, N. (2009). Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 995–1000. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.115>
- Zaldivar-Díaz, J. M., Martínez-Miranda, V., Castillo-Suárez, L. A., Linares-Hernández, I., Solache Ríos, M. J., & Alcántara-Valladolid, A. E. (2023). Synergistic electrocoagulation–precipitation process using magnesium electrodes for denim wastewater treatment: Bifunctional support electrolyte effect. *Journal of Water Process Engineering*, 51, 103369. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103369>
- Zhang, F., Yang, C., Zhu, H., Li, Y., & Gui, W. (2022). Optimal setting strategy of electrocoagulation process in heavy metal wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Management*, 310, 114724. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.114724>
- Zodi, S., Potier, O., Lapique, F., & Leclerc, J.-P. (2010). Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. *Desalination*, 261(1–2), 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.024>