



**Catarina
Costa
Marques**

**Otimização dos processos de Fenton e foto-Fenton
para remoção de AOX do efluente do
branqueamento de pasta kraft**



**Catarina
Costa
Marques**

Otimização dos processos de Fenton e foto-Fenton para remoção de AOX do efluente do branqueamento de pasta kraft

Relatório de projeto apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizado sob a orientação científica da Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e sob a coorientação da Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto PROTEUS - POCI-01- 0247-FEDER-017729, financiado pelo Portugal 2020 através do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), enquadrado no Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI)



o júri

presidente

Professor Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira
professor auxiliar da Universidade de Aveiro

vogal
(orientadora)

Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Arguente

Doutora Ana Luísa Daniel da Silva
investigadora auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Um sincero obrigada,

À minha orientadora, Prof.^a Isabel Nunes, pela orientação, pela sabedoria, pela disponibilidade e pelo apoio e paciência que sempre demonstrou.

À minha coorientadora, Prof.^a Inês Portugal, pela orientação e ajuda prestada.

Ao João Ribeiro, pelo inestimável apoio, pela sabedoria, pelo companheirismo, pela disponibilidade e pela motivação e otimismo. Um enorme obrigada por teres sido incansável durante todo o projeto.

Aos meus irmãos e aos meus pais, pelo apoio e amor incondicional, sem os quais nada disto seria possível.

Aos meus amigos, pelo carinho, incentivo e suporte.

À Dr.^a Diana Patoilo, à Eng.^a Manuela Marques, ao Professor Néilson Abrantes, à Dr.^a M. Fátima Jesus e à Ana Ré, por todo o apoio técnico prestado.

A todos os demais que contribuíram para a realização deste projeto.

palavras-chave

AOX, Fenton, foto-Fenton, Branqueamento, Pasta de papel, DCCR, Otimização

resumo

O branqueamento da pasta de papel é uma importante fonte de emissão de compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX) para o meio ambiente. Neste trabalho, o efluente de branqueamento de uma indústria de pasta e papel real foi tratado pelos processos de Fenton e foto-Fenton, de forma a otimizar as condições operacionais de $[H_2O_2]$ (20-250 mM), $[Fe^{2+}]$ (1-16 mM) e tempo de tratamento (5-30 min), que permitem atingir diferentes remoções-alvo de AOX. A escolha da solução ótima incidiu, em última análise, sobre o menor custo operacional. Em paralelo, o efeito do tratamento na CQO, na CBO_5 , no teor de cor e na toxicidade do efluente (inibição do crescimento da *Lemna minor*) também foi quantificado.

Ambos os processos mostraram potencial para degradar AOX da corrente processual estudada (85-90%). Cinco minutos de tratamento pelo processo de Fenton foram suficientes para promover uma remoção máxima de AOX de 85% para $[H_2O_2]=168$ e $[Fe^{2+}]=11$ mM. Contudo, um ligeiro aumento do tempo de reação para 10 minutos permitiu atingir a mesma remoção de forma mais económica ($[H_2O_2]=173$ mM e $[Fe^{2+}]=9$ mM - $63,2\text{€}\cdot\text{m}^{-3}$ efluente tratado). Para além de AOX, nestas condições, ocorreu também remoção de CQO ($\approx 35\%$) e a cor verdadeira do efluente melhorou ou permaneceu praticamente inalterada.

O processo de foto-Fenton foi ainda mais eficiente que o processo de Fenton, atingindo remoções de AOX mais elevadas ($\approx 90\%$) com menos custos operacionais tanto para um tempo de tratamento de 5 minutos como de 10 minutos ($[H_2O_2]=203$ mM e $[Fe^{2+}]=2$ mM - $53,1\text{€}\cdot\text{m}^{-3}$ efluente tratado; e $[H_2O_2]=138$ mM e $[Fe^{2+}]=1$ mM - $37,5\text{€}\cdot\text{m}^{-3}$ efluente tratado, respetivamente). Como extra, este processo promoveu uma remoção complementar de CQO ($\approx 35-45\%$), CBO_5 ($\approx 60\%$) e cor ($\approx 40-85\%$).

Os resultados dos testes ecotoxicológicos sugerem que ambos os processos poderão estar a induzir toxicidade no efluente tratado.

keywords

AOX, Fenton, photo-Fenton, Bleaching, Pulp, CCRD, Optimization

abstract

Paper pulp bleaching is an important source of adsorbable halogenated organic compounds (AOX) for the environment. In this work, the bleaching effluent from a real pulp and paper industry was treated by the Fenton and photo-Fenton processes, in order to optimize the operating conditions of $[H_2O_2]$ (20-250 mM), $[Fe^{2+}]$ (1- 16 mM) and treatment time (5-30 min), which allow different targeted removal of AOX. The choice of solution ultimately focused on lower operating costs. In parallel, the treatment effect on COD, BOD₅, color content and effluent toxicity (inhibition of *Lemna minor* growth) was also quantified.

Both processes showed potential to degrade AOX of the studied wastewater (85-90%). Five minutes of treatment by Fenton process were sufficient to promote an 85% maximum removal of AOX to $[H_2O_2] = 168$ and $[Fe^{2+}] = 11$ mM. However, a slight increase in the reaction time to 10 minutes allowed the same removal to be achieved more economically ($[H_2O_2] = 173$ mM and $[Fe^{2+}] = 9$ mM – 63,2€·m⁻³ treated wastewater). In addition to AOX, it was also removed COD (≈35%) under these conditions and the true color of the effluent improved or remained almost unchanged.

The photo-Fenton process was even more efficient than the Fenton process, achieving higher AOX removals (≈90%) with lower operating costs for both 5 and 10 minute time ($[H_2O_2]=203$ mM e $[Fe^{2+}]=2$ mM – 53,1€·m⁻³ treated wastewater; e $[H_2O_2]=138$ mM e $[Fe^{2+}]=1$ mM – 37,5€·m⁻³ treated wastewater ,respectively). Additionally, this process promoted a complementary removal of COD (≈35-45%), BOD₅ (60%) and color (≈40-85%).

Results of the ecotoxicological tests suggest that both processes may be inducing toxicity in the treated wastewater.

Índice

Nomenclatura.....	XXV
1 Introdução.....	1
1.1 Motivação e relevância do tema	1
1.2 Objetivos e estrutura do relatório de projeto	2
2 Revisão bibliográfica.....	5
2.1 Indústria da pasta e papel.....	5
2.2 Descrição do processo produtivo e características das correntes de efluente.....	7
2.3 Compostos Orgânicos Halogenados Adsorvíveis - AOX	11
2.4 Enquadramento legal	13
2.5 Métodos de remoção de AOX de efluentes industriais	14
2.5.1 Processos de oxidação avançada - POA.....	17
2.5.2 Processo de Fenton.....	22
2.5.3 Processo de foto-Fenton.....	25
2.5.4 Condições operacionais que regem os processos de Fenton e foto-Fenton.....	29
3 Metodologia.....	33
3.1 Definição do efluente a tratar	35
3.2 Planeamento experimental	37
3.3 Procedimentos experimentais e analíticos.....	46
3.3.1 Procedimento experimental	46
3.3.2 Métodos analíticos	48
3.4 Análise estatística	51
3.4.1 Resultados da aplicação da metodologia de superfície-resposta ...	51
3.4.2 Resultados dos testes ecotoxicológicos	53
3.5 Estimativa dos custos operacionais.....	54
4 Resultados e discussão	57
4.1 Fenton.....	57

4.1.1	Remoção de AOX.....	57
4.1.2	Outros parâmetros de relevância ambiental	70
4.2	foto-Fenton.....	80
4.2.1	Remoção de AOX.....	81
4.2.2	Outros parâmetros de relevância ambiental	91
4.3	Comparação da eficiência dos processos de Fenton e foto-Fenton	101
4.4	Comparação económica dos processos de Fenton e foto-Fenton.....	103
5	Considerações finais.....	109
5.1	Conclusões gerais.....	109
5.2	Sugestões para trabalho futuro.....	110
	Referências bibliográficas	113
	Anexo A.....	121
	Anexo B.....	123
	Anexo C	126
	Anexo D	127
	Anexo E.....	128
	Anexo F.....	131
	Anexo G	134
	Anexo H	136
	Anexo I.....	137

Índice de Figuras

Figura 1 - Evolução da produção de pasta e papel no período entre 1990 e 2015	6
Figura 2 - Produção global de efluentes industriais referentes ao ano de 2015.....	7
Figura 3- Diagrama genérico de produção do papel	8
Figura 4 -Identificação dos principais poluentes resultantes das diferentes fases envolvidas no processo produtivo da P&P	10
Figura 5 – Classificação dos POA mais comuns.....	19
Figura 6 - Esquematização da metodologia de trabalho adotada.	34
Figura 7- Correntes processuais, com a respetiva indicação do caudal e concentração de AOX, que caracterizam a indústria da P&P envolvida no projeto de co-promoção.....	36
Figura 8- Delineamento composto de centro rotacional.	40
Figura 9 - Esquema do planeamento dos ciclos de experiências a conduzir	43
Figura 10- Instalação experimental usada nos ensaios experimentais dos processos de Fenton e foto-Fenton	47
Figura 11 - Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos standardizado .	62
Figura 12 - Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na remoção de AOX da corrente processual D_0 pelo processo de Fenton.	62
Figura 13 - Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos standardizados.	67
Figura 14- Influência da $[H_2O_2]$, da $[Fe^{2+}]$ e do tempo de tratamento na remoção de AOX da corrente D_0 pelo processo de Fenton.	69
Figura 15- Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na remoção de CQO da corrente processual D_0 pelo processo de Fenton	71
Figura 16- Influência da $[H_2O_2]$, da $[Fe^{2+}]$ e do tempo de tratamento na remoção de CQO da corrente D_0 pelo processo de Fenton.....	73
Figura 17- Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na cor da corrente D_0 pelo processo de Fenton.....	75
Figura 18- Influência da $[H_2O_2]$, da $[Fe^{2+}]$ e do tempo de tratamento na cor da corrente D_0 pelo processo de Fenton.....	76
Figura 19 - Inibição da taxa de crescimento relativa do número de frondes.	78
Figura 20 - Inibição da taxa de crescimento relativa da massa seca.	78

Figura 21 - Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos estandardizados.	84
Figura 22- Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na remoção de AOX da corrente D_0 pelo processo de foto-Fenton.....	85
Figura 23 - Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos estandardizados.	89
Figura 24- Influência da $[H_2O_2]$, da $[Fe^{2+}]$ e do tempo de tratamento na remoção de AOX da corrente pelo método de foto-Fenton ²	90
Figura 25-Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na remoção de CQO da corrente D_0 pelo processo de foto-Fenton	
Figura 26-Influência da $[H_2O_2]$, da $[Fe^{2+}]$ e do tempo de tratamento na remoção de CQO da corrente D_0 pelo processo de foto-Fenton	94
Figura 27- Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na remoção de CBO_5 da corrente D_0 pelo processo de foto-Fenton	95
Figura 28- Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na intensidade da cor da corrente D_0 pelo processo de foto-Fenton p.....	97
Figura 29- Influência da $[H_2O_2]$, da $[Fe^{2+}]$ e do tempo de tratamento na cor da corrente D_0 pelo processo de foto-Fenton	98
Figura 30- Inibição da taxa de crescimento relativa do número de frondes.	99
Figura 31-Inibição da taxa de crescimento relativa da massa seca.	99
Figura 32- Custos operacionais da remoção de AOX da corrente processual D_0 pelos processos de Fenton e foto-Fenton dependente do tempo de reação ($t=5$ min e $t=10$ min).....	107

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Características típicas do efluente produzido em cada uma das fases envolvidas no processo produtivo de P&P.	10
Tabela 2 - Principais efeitos de alguns dos principais compostos que integram o grupo dos AOX	12
Tabela 3 - Exemplos de tratamentos convencionais aplicados na remoção de AOX	15
Tabela 4 -Exemplos de aplicação de POA para remoção de AOX	20
Tabela 5 -Exemplos da aplicação dos processos de Fenton e foto-Fenton no tratamento dos efluentes	27
Tabela 6 - Caracterização de fábrica da corrente D_0 referente à média mensal de jan.-nov. e caracterização laboratorial da corrente D_0 submetida a tratamento em valor médio.	37
Tabela 7 - Condições operatórias do DCCR de duas variáveis independentes aplicado na otimização da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ para o processo de Fenton.....	45
Tabela 8 - Condições operatórias do DCCR de três variáveis independentes aplicado na otimização da $[H_2O_2]$, da $[Fe^{2+}]$ e do tempo de tratamento para o processo de Fenton	45
Tabela 9 - Condições operatórias do DCCR de duas variáveis independentes aplicado na otimização da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ para o processo de foto-Fenton.....	46
Tabela 10 - Condições operatórias do DCCR de três variáveis independentes aplicado na otimização da $[H_2O_2]$, da $[Fe^{2+}]$ e do tempo de tratamento para o processo de foto-Fenton.....	46
Tabela 11- Parâmetros de qualidade do efluente tratado caracterizados , equipamentos utilizados e protocolos de referência	48
Tabela 12-Tabela de preços considerada na análise dos custos operacionais do tratamento pelos processos de Fenton e foto-Fenton	55
Tabela 13 - Matriz de experiências do DCCR de 2 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo método de Fenton e a respectiva remoção de AOX obtida experimentalmente e prevista pelo modelo.....	58
Tabela 14- Parâmetros estatísticos R^2 , $R^2_{ajustado}$ e QMR do ajuste de modelos de regressão polinomial aos resultados das experiências de otimização da remoção de AOX pelo método de Fenton para duas variáveis independentes	59
Tabela 15- Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo processo de Fenton para duas variáveis independentes.	60

Tabela 16- Matriz de experiências do DCCR de 3 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de Fenton e a respetiva remoção de AOX obtida experimentalmente e prevista pelo modelo.....	64
Tabela 17 - Parâmetros estatísticos R^2 , $R^2_{ajustado}$ e QMR resultantes do ajuste de modelos de regressão polinomial aos dados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo método de Fenton para três variáveis independentes	65
Tabela 18 - Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo método de Fenton para três variáveis independentes	66
Tabela 19- EC50 para as amostras consideradas no estudo.....	80
Tabela 20- Matriz de experiências do DCCR de 2 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton, e remoção de AOX experimental e prevista pelo modelo de regressão	81
Tabela 21- Parâmetros estatísticos R^2 , $R^2_{ajustado}$ e QMR resultantes do ajuste de modelos de regressão polinomial aos dados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton para duas variáveis independentes	82
Tabela 22- Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton com duas variáveis independentes	82
Tabela 23- Matriz de experiências do DCCR de 3 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton, e remoção de AOX experimental e prevista pelo modelo de regressão.	86
Tabela 24-Parâmetros estatísticos R^2 , $R^2_{ajustado}$ e QMR resultantes do ajuste de modelos de regressão polinomial aos dados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton para três variáveis independentes	87
Tabela 25- Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton para três variáveis independentes.	88
Tabela 26- EC50 para as amostras consideradas neste estudo.....	100
Tabela 27-Condições operacionais que maximizam a remoção de AOX aplicando os processos de Fenton e foto-Fenton com tempos de tratamento de 5 e 10 minutos.	102
Tabela 28- Soluções mais económicas associadas à remoção de AOX da corrente D_0 entre 20 e 85%, para $t = 5$ minutos para o processo de Fenton.	104
Tabela 29- Soluções mais económicas associadas à remoção de AOX da corrente D_0 entre 25 e 85%, para $t = 10$ minutos de para o processo de Fenton.	105
Tabela 30 - Soluções mais económicas associadas à remoção de AOX da corrente D_0 entre 55 e 90%, para $t = 5$ minutos para o processo de foto-Fenton.	105

Tabela 31 - Soluções mais económicas associadas à remoção de AOX da corrente D_0 entre 30 e 90%, para $t = 10$ minutos para o processo de foto-Fenton. ... 106

Nomenclatura

AOX – Compostos orgânicos halogenados adsorvíveis

BREF - Best Available Techniques (BAT) Reference Document

CBO – Carência bioquímica do oxigênio

CQO– Carência química do oxigênio

DCCR – Delineamento composto de centro rotacional

EC50 – Fração de efluente que provoca a inibição de crescimento a 50% da amostra

P&P – Pasta e papel

POA – Processo de oxidação avançada

1 Introdução

1.1 Motivação e relevância do tema

A utilização de produtos à base de papel e cartão é uma realidade diária para a maioria da população mundial, tornando-se quase inimaginável idealizar a sociedade moderna sem papel. A elevada procura por este tipo de produtos levou a que o setor da pasta e papel (P&P) se evidenciasse como um dos maiores e mais desenvolvidos a nível mundial, com um peso muito significativo na economia global e na portuguesa em particular. Contudo, ao setor da pasta e papel é geralmente atribuída uma elevada pegada ecológica, nomeadamente: elevado consumo de energia, matérias-primas e água, bem como elevadas emissões de poluentes para o ar, água e solo. Desta forma, torna-se evidente a constante necessidade de repensar e atualizar a realidade industrial deste setor, mantendo-o competitivo e afirmando-o como atividade económica, ecológica e socialmente responsável e sustentável.

As diferentes correntes de efluente produzidas por este setor industrial têm sido amplamente estudadas pela comunidade científica, dada a sua potencial perigosidade para o ambiente e para a saúde humana e animal. Para controlar esta potencial perigosidade, a legislação europeia e nacional sobre a qualidade de efluentes a descarregar no ambiente é cada vez mais rigorosa, seja a nível de legislação global ou de licença ambiental.

Da grande variedade de compostos encontrados nos efluentes produzidos pela indústria da pasta e papel, os compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX) são talvez os mais preocupantes a nível de toxicidade. A sua remoção do efluente produzido é um dos principais problemas emergentes para este setor industrial, refletindo o crescente rigor imposto pelo quadro legal em vigor face a este assunto.

É neste contexto que surge o presente projeto com enquadramento num projeto de co-promoção (SI ID&T) e com foco na aplicação dos processos de Fenton e foto-Fenton para remoção de AOX do efluente do branqueamento com dióxido de cloro produzido numa instalação industrial do setor da pasta e papel em Portugal.

Com este trabalho pretendeu-se dar um contributo científico sobre aplicação destes dois processos na degradação de AOX de forma a colmatar a lacuna que existe na literatura e motivar futuros desenvolvimentos nesta área de investigação. Ademais, os resultados deste projeto tiveram um papel importante no processo de tomada de decisão da indústria da P&P envolvida no projeto de co-promoção.

1.2 Objetivos e estrutura do relatório de projeto

O objetivo deste trabalho consiste em otimizar as condições operatórias de aplicação dos processos de Fenton e foto-Fenton, que permitem atingir diferentes remoções-alvo de AOX do efluente produzido na primeira etapa de branqueamento com dióxido de cloro (corrente processual D_0) de uma indústria nacional do setor da pasta e papel. O foco nesta corrente processual justifica-se pelo facto de ser nesta etapa do processo de branqueamento que se forma a maior parte dos AOX, sendo, naturalmente, a corrente com maior concentração dessa família de compostos.

As condições operatórias otimizadas neste trabalho foram as seguintes: concentração de oxidante (H_2O_2), concentração de catalisador (Fe^{2+}) e tempo de tratamento (t). Adicionalmente à quantificação da remoção de AOX, foi avaliado o efeito colateral que a aplicação destes processos pode exercer sobre alguns outros parâmetros de relevância ambiental, nomeadamente a carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO_5), intensidade de cor e efeito ecotoxicológico. O custo operacional associado às diferentes soluções propostas também foi determinado.

O presente relatório de projeto está estruturado em seis capítulos. O primeiro capítulo, *Introdução*, é um capítulo introdutório no qual se apresentam a motivação e a relevância do tema; o segundo capítulo, *Revisão bibliográfica*, fornece um

enquadramento teórico da temática desenvolvida e do estado-da-arte nesta área de investigação; o terceiro capítulo, *Metodologia*, descreve-se a metodologia aplicada no trabalho e compila os materiais e métodos experimentais e analíticos adotados; o quarto capítulo, *Resultados e discussão*, expõe os principais resultados obtidos no decorrer do trabalho e a respetiva discussão dos mesmos; o último capítulo, *Considerações finais*, apresenta as conclusões gerais do projeto, as limitações do trabalho e sugestões de trabalho futuro.

2 Revisão bibliográfica

Neste capítulo é efetuada uma contextualização do tema desenvolvido neste trabalho, imprescindível para a compreensão e enquadramento dos resultados obtidos. Serão apresentados conceitos, definições e outras noções teóricas, assim como um levantamento do estado-da-arte neste assunto, destacando alguns dos principais resultados descritos na literatura da especialidade.

2.1 Indústria da pasta e papel

O setor industrial da P&P é considerado um dos mais importantes a nível mundial, com benefícios económicos indiscutíveis (Kamali & Khodaparast, 2015). A Europa é neste momento a segunda maior produtora de papel e cartão e a terceira maior consumidora, evidenciando a sua importância no mercado global (Instituto de Prospeção Tecnológica – Comissão Europeia, 2015). Em Portugal, este setor tem um grande impacto estratégico para a economia e para o território nacional, uma vez que se trata de um dos principais setores de exportação líquida, com um importante contributo para o valor acrescentado do país. Em 2017, foi o 11º maior produtor europeu de papel e cartão (2,4% da cota europeia), o segundo maior produtor europeu de papéis gráficos não revestidos (18,3%) e o terceiro maior produtor europeu de pasta (7,3%) (Associação da Indústria Papeleira, 2018).

Ao longo dos anos, a procura pelos produtos deste setor industrial tem vindo a crescer, atingindo desde 2008, valores de produção anual superiores a 400 milhões de toneladas – Figura 1 (Ranganathan, Jeyapaul, & Sharma, 2007; Toczyłowska-Mamińska, 2017). De acordo com as previsões do FAOSTAT (2016) para o período 2015-2020, a tendência mais provável seria de aumento durante este período. Em 2016 e 2017 registaram-se valores que corroboraram esta previsão, com um aumento, face ao ano anterior, de 1% e de 1,8% na produção mundial de pasta de

papel e de 1% e 1,7% na produção mundial de papel/cartão, respetivamente (CEPI, 2018, 2019).

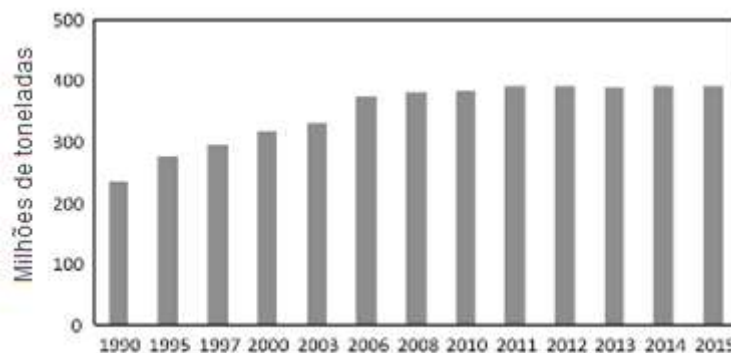


Figura 1 - Evolução da produção de pasta e papel no período entre 1990 e 2015

Fonte: Adaptado de Toczyłowska-Mamińska, 2017

Devido a avanços tecnológicos, a quantidade de água requerida ao longo do processo produtivo da pasta e papel tem vindo a diminuir gradualmente, tomando hoje em dia valores entre 5 e 100 m³ por tonelada de papel produzido (Hermosilla, Merayo, Ordóñez, & Blanco, 2012; Hermosilla, Merayo, Gascó, & Blanco, 2015; Kamali & Khodaparast, 2015; Toczyłowska-Mamińska, 2017). Todavia, e apesar deste decréscimo, o setor industrial da P&P continua a ser reconhecido como o segundo maior consumidor de água a nível mundial produzindo, em consequência, elevados volumes de água residual potencialmente poluidora (Balcioğlu, Tarlan, Kivilcimdan, & Saçan, 2007; Catalkaya & Kargi, 2007; Hermosilla et al., 2012; Merayo, Hermosilla, Blanco, Cortijo, & Blanco, 2013). Em 2015, a indústria da P&P foi responsável por 42% do volume total de água residual industrial produzida globalmente – Figura 2 (Ashrafi, Yerushalmi & Haghightat, 2015; Toczyłowska-Mamińska, 2017).

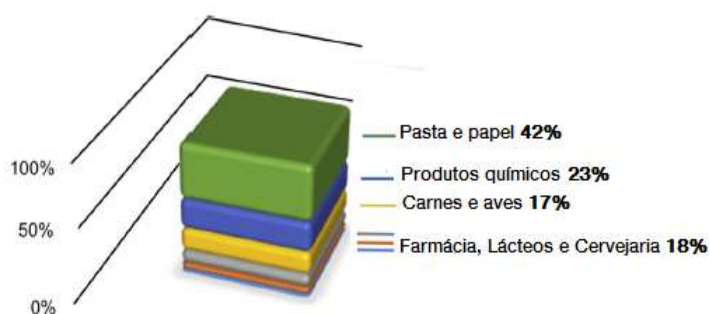


Figura 2 - Produção global de efluentes industriais referentes ao ano de 2015

Fonte: Adaptado de Toczyłowska-Mamińska, 2017.

A este elevado volume de efluente industrial produzido está ainda associada uma carga poluente considerável, nomeadamente elevada CQO, CBO₅, sólidos suspensos, AOX, nutrientes em excesso, cor, além de centenas de outros compostos orgânicos e inorgânicos que, quando emitidos no meio aquático, acarretam um impacto considerável no ambiente e na saúde humana, justificando a importância de definir métodos de tratamento adequados (Catalkaya & Kargi, 2007; Hermosilla et al., 2012; Covinich, Bengoechea, Fenoglio, & Area, 2014; Ashrafi et al., 2015).

2.2 Descrição do processo produtivo e características das correntes de efluente

O processo produtivo do papel pode ser descrito em duas fases: a produção da pasta e, posteriormente, a produção do papel, destacando-se a primeira como fonte primária de poluição. Em Portugal, 47% da pasta produzida em 2017 foi posteriormente transformada em papel na mesma unidade fabril (Pokhrel & Viraraghavan, 2004; Associação da Indústria Papeleira, 2018).

A fibra virgem é a principal matéria-prima utilizada na produção de pasta, apesar de ser possível a produção de pasta a partir da reciclagem de papel. Em Portugal,

seguindo a tendência europeia, aproximadamente 94% do total de pasta produzida no ano de 2017 proveio de fibra virgem de diferentes espécies de madeira, com principal destaque para o *Eucalyptus globulus* (Pokhrel & Viraraghavan, 2004; Kamali & Khodaparast, 2015; Associação da Indústria Papeleira, 2018). A Figura 3 ilustra de uma forma genérica a produção de papel.

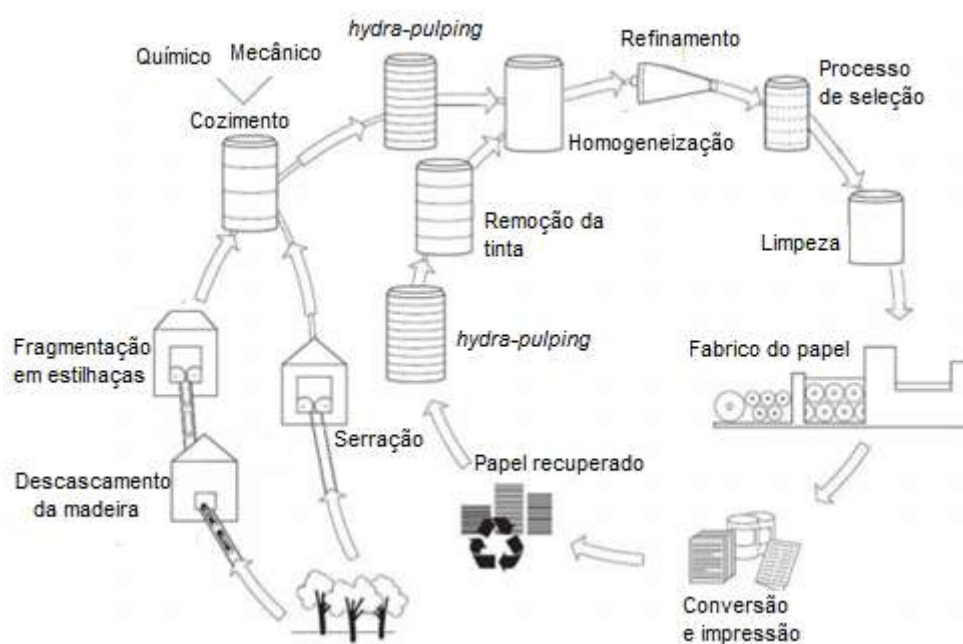


Figura 3- Diagrama genérico de produção do papel

Fonte: Adaptado de Instituto de Prospeção Tecnológica - Comissão Europeia, 2015

Dos diferentes processos existentes para produção de pasta (mecânico, químico, químico-mecânico, termomecânico ou químico-termo-mecânico), o mais usado a nível mundial é o processo Kraft. Este é um método químico, responsável por 90% da produção de pasta a nível mundial (Azadi, Inderwildi, Farnood, & King, 2013), sendo o método adotado na instalação industrial da qual provém o efluente estudado neste trabalho.

No processo Kraft, a produção de pasta é conseguida através de uma sequência de etapas, sendo as principais a preparação da madeira, o cozimento, a lavagem da pasta obtida e o seu branqueamento. Na preparação da madeira a casca dos

troncos é removida e a madeira é limpa e destrocada em aparas. O cozimento Kraft consiste na adição de um licor de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio às aparas de madeira, em ambiente pressurizado, que promove a fragmentação e a dissolução da lignina, separando-a, bem como à hemicelulose, da celulose, o que conduz à formação da pasta de elevada qualidade pretendida. O rendimento de pasta associado a este tipo de cozimento ronda geralmente os 50% (Pokhrel & Viraraghavan, 2004; Sridhar, Venkatachalam, Victor, & Prakash Maran, 2011; Instituto de Prospeção Técnica – Comissão Europeia, 2015; Associação da Indústria Papeleira, 2018)

Visto que é virtualmente impossível atingir a deslignificação completa no processo de cozimento, a pasta obtida apresenta sempre uma cor acastanhada, que se deve à presença de grupos cromóforos na lignina. Assim, e depois de lavada, a pasta cozida segue para a etapa de branqueamento, que visa cumprir com critérios de qualidade como a estabilidade, a brancura, a limpeza e a resistência (Instituto de Prospeção Técnica – Comissão Europeia, 2015). Para o efeito, é levada a cabo uma sequência de estágios de adição de reagentes químicos, designados de agentes branqueadores e de extração. Os agentes branqueadores mais comuns são o cloro, o dióxido de cloro, o peróxido de hidrogénio, o oxigénio e o ozono (Doble & Kumar, 2005). Naturalmente, a atenção da comunidade industrial e científica está neste momento centrada nos processos de branqueamento livres de cloro elementar ou totalmente livres de cloro (Bajpai, 2005).

O dióxido de cloro é o principal agente branqueador utilizado na produção de pastas químicas branqueadas (Kamali & Khodaparast, 2015). Durante o branqueamento à base de cloro (Cl_2 ; ClO_2) são formados compostos muito tóxicos, alguns carcinogénicos e potencialmente bioacumuláveis, o que faz do efluente produzido nesta etapa o mais tóxico e preocupante a nível ambiental. O efluente de branqueamento caracteriza-se por elevadas concentrações de compostos orgânicos clorados como os clorofenóis, AOX, haletos orgânicos extraíveis e, embora em concentrações vestigiais, pode conter DTT, PCB, entre outros compostos (Pokhrel & Viraraghavan, 2004.)

As diferentes fases mencionadas anteriormente produzem efluentes com quantidades e características distintas. A Figura 4 ilustra os principais poluentes resultantes de cada fase e a Tabela 1 apresenta valores típicos da carga poluente dos efluentes produzidos por etapa.

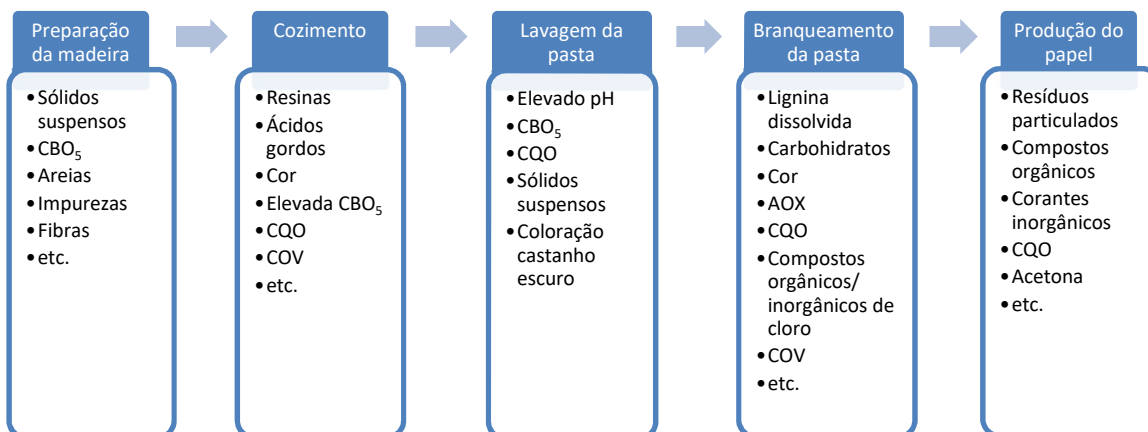


Figura 4 - Identificação dos principais poluentes resultantes das diferentes fases envolvidas no processo produtivo da P&P

Fonte: Adaptado de Pokhrel & Viraraghavan, 2004

Tabela 1 - Características típicas do efluente produzido em cada uma das fases envolvidas no processo produtivo de P&P.

Fonte: Adaptado de Dubeski, Branion & Lo, 2001; Pokhrel & Viraraghavan, 2004; Ashrafi et al., 2015

Unidades operacionais	pH	CQO mg/L	CBO ₅ mg/L	ST mg/L	SS mg/L	AOX mg/L	N mg/L	Cor Pt-Co
Preparação da madeira	-	-	250	1160	600	-	-	-
Lavagem da madeira	-	20000	12000	-	6095	-	86	-
Cozimento	11,6	38588	13088	51583	23319	-	-	16,6 ^a
Branqueamento	2,5	-	140	2285	216	100	-	40 ^a
Produção de papel	7,8	953	561	1844	760	-	11	Preta _b
Efluente de uma indústria de P&P Kraft com cozimento a sulfito	8-10,5	4112	-	8260	3620	-	350	4667,5
Efluente de uma indústria de P&P Kraft branqueada	10,1	1124-1738	128-184	-	37-74	12,5	2	-

Com SS, ST e N a corresponder a sólidos suspensos, sólidos totais e azoto, respetivamente. ^a Unidade de densidade ótica (OD) a 465 nm; ^b Análise qualitativa

Entre os diferentes poluentes que são produzidos ao longo do processo produtivo, enfatizam-se os AOX como o foco do presente trabalho.

2.3 Compostos Orgânicos Halogenados Adsorvíveis - AOX

O setor industrial da P&P é reconhecido mundialmente como uma das principais fontes emissoras de compostos orgânicos clorados (ALS, 2013; Kamali & Khodaparast, 2015). Estima-se que cerca de 500 compostos, incluindo clorofórmio, hidrocarbonetos clorados, vanilinas, fenóis, catecóis, cloratos, furanos, dioxinas, seringóis, guaiacóis, entre outros, possam ser formados como resultado do branqueamento com químicos clorados, que reagem com a lignina residual das fibras de madeira (Farooqi & Basheer, 2017). A carga poluente e a perigosidade associada dependem do agente de branqueamento escolhido e da quantidade aplicada (Savant, Abdul-Rahman, & Ranade, 2006).

Estes compostos integram um grupo amplo e variado de moléculas cuja análise qualitativa individual é muito trabalhosa e economicamente inviável (Duarte, Rörig, Amaral, Vieira, & Dadam, 2009). Por conseguinte, são geralmente englobados numa família de compostos formados pela reação dos halogéneos com a matéria orgânica, com a propriedade específica de adsorção em carvão ativado: os AOX (Müller, 2003). Por definição, a determinação do AOX é descrita pela quantificação numa unidade equivalente dos halogéneos bromo (Br), cloro (Cl) e iodo (I) ligados a compostos orgânicos, que podem ser adsorvidos por carvão ativado (EEA, n.d.). Salienta-se que a maioria desses compostos contém cloro e que, de acordo com o método padrão europeu, o teor de AOX é expresso em Cl equivalente (ALS, 2013).

O grupo dos AOX engloba uma grande diversidade de compostos, desde moléculas simples como o clorofórmio, a moléculas mais complexas, como as dioxinas e os furanos (Cherif, Fradj, & Jrad, 2006). Uma multitude desses compostos possui propriedades lipofílicas e hidrofóbicas, as quais permitem a sua penetração através das membranas celulares contribuindo para os efeitos de bioacumulação, mutagénese e biomagnificação (Dorica & Elliott, 1994; Savant et al., 2006),

enquanto outras, particularmente compostos com elevado peso molecular (>1000 g/mol) são biologicamente inativas e tendem a persistir no meio ambiente (Wilson & Holloran, 1992; Dorica & Elliott, 1994; Savant et al., 2006).

Devido à diversidade química dos compostos envolvidos, existe uma elevada variedade de efeitos associados. Entre eles existe uma especial preocupação orientada para a carcinogénese, bioacumulação, mutagénese e toxicidade aguda e crónica que um número significativo de compostos de AOX podem provocar (Cherif et al., 2006; Karrasch et al., 2006; Savant et al., 2006; ALS, 2013). Na Tabela 2 estão compilados os efeitos mais específicos de alguns dos principais compostos que integram a família dos AOX, bem estabelecidos na literatura.

Tabela 2 - Principais efeitos de alguns dos principais compostos que integram o grupo dos AOX

Fonte: Adaptado de Savant et al., 2006

Compostos	Efeitos tóxicos
Clorofenóis	O 2,4-diclorofenol, 2,4,5-triclorofenol e pentaclorofenol são agentes cancerígenos do grupo 2, sendo este último o clorofenol mais tóxico. A exposição crónica a estes compostos resulta em efeitos prejudiciais no fígado e nos rins, perda de peso, cansaço e falta de apetite. Nos peixes, estes compostos prejudicam o fígado, sistema enzimático, metabolismo, aumentam a incidência de deformidades na espinha e reduzem o desenvolvimento dos gónadas.
Clorocatecóis	Mutagénicos fortes.
Cloroguaiacol	O tetracloroguaiacol- e tricloroguaiacol têm potencial para se bioacumular nos peixes.
Clorobenzenos	A exposição a 60 ppm provoca sonolência, dor de cabeça, irritação ocular e dor de garganta, enquanto que a exposição crónica provoca degeneração renal, porfíria e problema pulmonares. Em testes realizados com animais, o hexaclorobenzeno indicou ser cancerígeno. O monoclorobenzeno causa múltiplos efeitos no sistema nervoso central – dor de cabeça, tonturas, cianose, hiperestesia e espasmos musculares.
Dibenzodioxinas e dibenzofuranos clorados	Extremamente tóxicos (teratogénicos). A exposição aguda causa graves erupções cutâneas, alterações na cor da pele, nomeadamente hiperpigmentação, polineuropatias nos braços e pernas. Atuam como fatores de desregulação endócrina através da interferência na produção, libertação, transporte, metabolismo, ação de ligação ou eliminação de hormonas naturais na massa corporal. Podem ainda causar distúrbios no sistema reprodutivo e imunológico e no desenvolvimento do feto. Nos peixes, estes compostos diminuem a taxa de crescimento, aumentam a mortalidade das ovas e produzem mudanças histológicas no fígado.

2.4 Enquadramento legal

Atualmente, o setor da P&P é abrangido pela diretiva 2010/75/UE, geralmente conhecida como PCIP – normativo de Prevenção e Controlo Integrado de Poluição, e transposta para o direito nacional pelo Decreto-Lei 127/2013. Por definição, este documento legal “estabelece o regime de emissões industriais aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição, bem como as regras destinadas a evitar e ou reduzir as emissões para o ar, a água e o solo e a produção de resíduos, a fim de alcançar um elevado nível de proteção do ambiente no seu todo(...)” (Decreto-Lei 127/2013 de 30 de agosto, do Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território, 2013, p.5325). Este documento também estabelece a obrigação de titularidade de uma licença ambiental válida, que regule a atividade industrial licenciada e limite as emissões para ar, água e solo. As tecnologias usadas em ambiente industrial, quer para produção quer para limitação de poluição, devem seguir as Melhores Técnicas Disponíveis definidas no documento de referência BREF (*Best Available Techniques Reference Document*) para o setor industrial em causa. O BREF em vigor para a indústria da P&P data de 2015 e estabelece um limite médio anual de AOX emitido entre 0-0,20 kg/tonelada seca ao ar para o fabrico de pasta Kraft branqueada (Instituto de Prospeção Tecnológica – Comissão Europeia, 2015).

Adicionalmente, a indústria da P&P pode ter vantagem em promover os seus produtos com base no seu desempenho ambiental através da rotulagem ambiental. Esta é uma certificação voluntária, enquadrada na política integrada do produto, que estimula a oferta e a procura de produtos com impacte reduzido no ambiente. Para o efeito, são exigidos critérios a preencher ao longo de todo o ciclo de vida dos produtos que ostentam o rótulo ecológico, um dos quais é a emissão de AOX. De acordo com a decisão 2011/332/UE, atualmente em vigor, as emissões de AOX provenientes da produção de pasta não devem exceder os 0,17 kg/tonelada seca ao ar, valor geralmente expresso em média anual.

2.5 Métodos de remoção de AOX de efluentes industriais

Para cumprir os valores legislados e combater os potenciais efeitos negativos da emissão de AOX, as indústrias da P&P sentiram a necessidade de ajustar o seu sistema industrial (Catalkaya & Kargim 2007; Kamali & Khodaparast, 2015). As alterações adotadas foram de diferentes índoles e são, geralmente, distinguidas em internas ou externas de acordo com a implicação no processo produtivo (Dorica, 1992).

As alterações internas baseiam-se na redução da formação de AOX ao longo da linha de produção. A substituição do agente de branqueamento e a introdução de um pré-tratamento com oxigénio para a deslignificação são alguns exemplos de estratégias aplicadas nesse âmbito. Na Europa, a substituição do cloro (Cl₂) por outros agentes livres de cloro elementar ou totalmente livres de cloro foi mesmo regulamentada como obrigatória. Contudo, os custos associados a modificações no processo produtivo são geralmente muito elevados, tornando-se mais atrativo recorrer a sistemas de tratamento específicos (de fim-de-linha) para o efluente produzido (Stringer & Johnston, 2001; Dorica, 1992)

O tratamento biológico é uma etapa chave de qualquer sistema de tratamento convencional adotado na indústria da P&P. Apesar de projetado para remover matéria orgânica biodegradável, constituiu o primeiro mecanismo de remoção de AOX dentro deste setor de atividade (Graves & Joyce, 1991). A Tabela 3 compila alguns dos resultados publicados até à data, referentes à aplicação de processos biológicos como método de remoção de AOX. O que se verifica é que a eficiência de remoção de AOX por processos aeróbios varia entre 20-65%, devido à natureza dos processos e à variabilidade das características dos efluentes estudados. Eficiências mais elevadas foram atingidas por processos anaeróbios. Contudo, o metabolismo lento dos microrganismos requer um tempo de retenção hidráulico elevado que, geralmente, não é compatível com os elevados caudais de efluente

que são produzidos na indústria da P&P (Balcioğlu et al., 2007; Qureshi & Kim, 2006). Estudos com fungos e algas obtiveram igualmente resultados positivos, porém a maior limitação na aplicação destes métodos centra-se nas elevadas exigências energéticas e no facto de poder ocorrer uma potencial formação de compostos clorados bioacumuláveis (Wilson & Holloran, 1992).

A maior exigência ambiental sobre esta família de compostos conduziu à necessidade de desenvolver tecnologias mais eficientes. Neste sentido, a aplicação de tratamentos físico-químicos foi amplamente estudada (Catalkaya & Kargi, 2007; Covicich et al., 2014). Alguns dos processos mais comumente reportados incluem a adsorção, coagulação, a ultrafiltração, entre outras técnicas. Na Tabela 3 estão compilados alguns dos principais resultados obtidos com essas técnicas.

Tabela 3 - Exemplos de tratamentos convencionais aplicados na remoção de AOX

Tipologia de tratamento	Tratamento aplicado	Corrente processual	AOX _{inicial} mg/L	Remoção de AOX %	Referências
Aeróbios	Biofiltro	-	-	48%	Rovel et al., 1994 <i>apud</i> Pokhrel & Viraraghavan, 2004
	Dois sistemas de lamas ativadas	-	-	46%	Bryant et al, 1992 <i>apud</i> Pokhrel & Viraraghavan, 2004
	Lagoa aeróbia	Efluente da indústria da P&P Kraft com branqueamento	-	65%	Stuthridge et al., 1991 <i>apud</i> Pokhrel & Viraraghavan, 2004
	Sistema de lamas ativadas à escala industrial	Efluente da indústria da P&P Kraft	-	48-65%	Gergov et al., 1988
	Sistemas de lamas ativadas	Efluente da indústria da P&P Kraft	-	40-65%	BREF, 2015

Aeróbios (continuação)	Lagoa aeróbia	Efluente da produção de pasta química	-	20-45%	BREF, 2015
	Digestor anaeróbio de fluxo ascendente	Efluente da indústria da P&P Kraft com branqueamento	-	65%	Parker et al., 1993 <i>apud</i> Kamali, Gameiro, Costa, Capela, 2016
Anaeróbios	Reator anaeróbio	Licor negro da indústria da P&P	32,2	73%	Ali & Sreerishnan, 2000
	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente	Efluente do branqueamento da indústria da P&P	28	90,7%	Deshmukh et al., 2009
	Filtro anaeróbio de fluxo ascendente com suplemento de glucose e acetato	Efluente do branqueamento da indústria da P&P	28	93%	Deshmukh et al., 2009
Fungi	Reator em coluna de fluxo ascendente de <i>Penicillium camemberti</i>	Efluente da indústria da P&P Kraft com branqueamento	19	76%	Basak, Taşeli, Gökçay, Taşeli, 2004
Algae	Reatores <i>Batch</i> sequenciais com <i>Algae</i>	Efluente da indústria da P&P Kraft com branqueamento	47	86%	Balcioğlu et al., 2007
	<i>Algae</i>	Efluente da indústria da P&P	-	80%	Tarlen, 2002
Coagulação	Coagulante: Alumínio	Efluente da indústria da P&P Kraft com branqueamento	-	50-70%	Barton et al., 1992 <i>apud</i> Stephenson & Duff, 1996
	Coagulante: Alumínio	Efluente da indústria da P&P Kraft com branqueamento	-	28%	Beulker and Jekel, 1993 <i>apud</i> Stephenson & Duff, 1996
	Coagulante: Cal	Efluente da indústria da P&P Kraft com branqueamento	-	40-80%	Barton, 1992 <i>apud</i> Stephenson & Duff, 1996

Coagulação (continuação)	Poliimina	Efluente da indústria da P&P Kraft com branqueamento	-	73-84%	Milstein et al., 1988 <i>apud</i> Stephenson & Duff, 1996
Adsorção	Adsorção com coke de petróleo ativado	Efluente do branqueamento	-	90%	Shawwa et al., 2001 in Pokhrel & Viraraghavan, 2004
Técnicas de membrana	Ultrafiltração	Efluente da indústria da P&P Kraft com branqueamento	-	99%	Yao et al., 1994 <i>apud</i> Savant et al., 2006

A eficiência de remoção destes métodos de tratamento físico-químicos é indiscutivelmente elevada, particularmente as técnicas de membrana e adsorção. Contudo, envolvem custos muito elevados e baseiam-se na transferência dos poluentes entre dois meios, resultando em custos adicionais para a gestão e deposição dos subprodutos (Herмосilla, Cortijo & Huang, 2009; Patel & Suresh, 2008). Neste contexto, surgem os processos de oxidação avançada como uma importante alternativa aos métodos clássicos de tratamento de efluentes (Covinich et al., 2014; Eskelinen, Särkkä, Kurniawan, & Sillanpää, 2010; Herмосilla et al., 2009; Oller, Malato, & Sánchez-Pérez, 2011).

2.5.1 Processos de oxidação avançada - POA

O conceito de processos de oxidação avançada (POA) foi introduzido pela primeira vez em 1987 por Glaze, Kang e Chapin e atualmente inclui, por definição, todos os processos de oxidação química que promovem a formação de espécies muito reativas, capazes de degradar compostos muito complexos e recalcitrantes, mineralizando os substratos orgânicos a CO₂, H₂O e iões inorgânicos (Balcioğlu et al., 2003; Fang et al., 2016; Klavarioti, Mantezavinos, & Kassinos, 2009; Bauer et al., 1999).

O radical hidroxilo (OH•) é o agente oxidante mais reativo aplicado no tratamento das águas residuais com um potencial de 2,8 V (pH=0) e 2,3 V (pH=7), relativamente ao eléctrodo padrão de hidrogénio (Fang et al., 2016; Hermosilla et al., 2015; Hermosilla et al., 2009; Wang, Zheng, Zhang & Wang, 2016; Cheng, et al., 2016). Para além de ser um oxidante extremamente forte, o radical OH• apresenta um comportamento não-seletivo, reagindo indiscriminadamente com várias classes de compostos orgânicos. A constante de velocidade associada a estas reações é da ordem dos 10^6 - 10^{12} M⁻¹s⁻¹ realçando-se um dos aspetos positivos da aplicação dos POA: o tempo de tratamento relativamente reduzido que é necessário (Babuponnusami & Muthukumar, 2014). Dependendo da estrutura dos compostos a oxidar, os radicais OH• podem reagir por diferentes mecanismos dos quais se evidenciam a *hydrogen abstraction*, a adição eletrofílica a compostos insaturados ou a anéis aromáticos e a transferência de eletrões. Estes mecanismos estão representados nas Equações 1 – 4, respetivamente (Guimarães et al., 2008; Nogueira, Trovó, Silva, Villa & Oliveira, 2007).



Os radicais centrados em átomos de carbono (R• ou R•-OH) que resultam das reações anteriores são compostos de transição que podem reagir com outros intermediários, para formar compostos mais estáveis, ou com o oxigénio molecular, para desencadear reações térmicas em cadeia. A reação dos radicais OH• é acompanhada da formação de espécies reativas como o H₂O• e o O₂•- que também

conduzem à degradação química do substrato orgânico (Deng & Zhao, 2015; Hermosilla et al., 2015; Nogueira et al., 2007).

A instabilidade e o tempo de vida extremamente curto (da ordem dos microssegundos) do radical $\text{OH}\cdot$ exige a sua produção contínua *in situ* (Catalkaya & Kargi, 2007; Torrades, Saiz & García-Hortal, 2011; Deng & Zhao, 2015). Nesse contexto, existe um conjunto diversificado de técnicas para produção deste radical, geralmente envolvendo reações que resultam da combinação de um oxidante com radiação e/ou um catalisador (Nogueira et al., 2007; Deng & Zhao, 2015). Até hoje já foram reportados mais de quinze processos de oxidação avançada, cuja classificação pode ser efetuada de acordo com a fase de reação - processos homogêneos ou heterogêneos - podendo ainda ser feita uma importante distinção entre métodos baseada na necessidade (ou não) de aplicação de energia externa (Figura 5). Note-se que esta classificação não é universal, existindo na literatura outras formas de agrupar os POA (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Deng & Zhao, 2015).

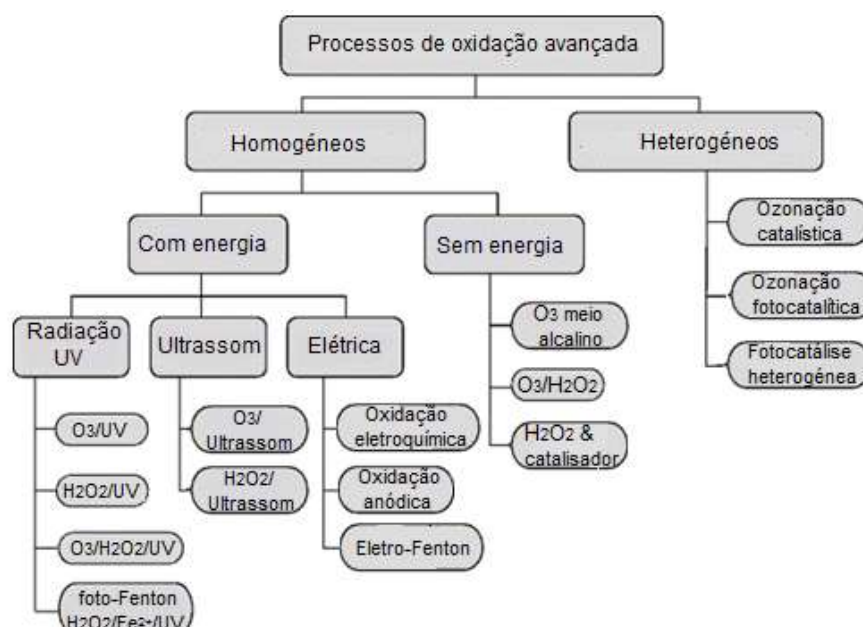


Figura 5 – Classificação dos POA mais comuns, com O_3 - ozono, H_2O_2 – peróxido de hidrogénio e Fe^{2+} - íão ferroso

Fonte: Sharma, Ruparelia & Patel, 2011

Os POA são bastante promissores, uma vez que não transferem simplesmente os poluentes de meio e, efetivamente, degradam os compostos recalcitrantes com eficiências elevadas (Covinich et al., 2014). A desvantagem dos POA mais frequentemente apontada é o elevado consumo de energia e/ou de químicos. Neste contexto, a aplicação dos POA é geralmente mais atrativa do ponto de vista económico quando combinada com outros tipos de tratamento (Oller, Malato, & Sánchés-Pérez, 2011). Atualmente, o panorama mais realista no setor industrial, é a aplicação dos POA como pré-tratamento ou pós-tratamento integrado com os processos químicos/biológicos convencionais, aumentando a sua eficiência global (Merayo et al., 2013).

A grande versatilidade de métodos usados para produzir os radicais $\text{OH}\cdot$ e os próprios atributos destes radicais, tornam esta tecnologia promissora no tratamento de diferentes compostos orgânicos. A Tabela 4 compila alguns dos principais resultados obtidos na aplicação de POA para remoção de AOX. Os processos de Fenton e foto-Fenton são dos mais bem aceites a nível industrial e dos mais abordados na literatura e, por serem o foco deste trabalho, os exemplos de aplicação destes processos específicos serão apresentados posteriormente com maior detalhe.

Tabela 4 -Exemplos de aplicação de POA para remoção de AOX

Processo	Efluente	AOX _{inicial} mg/L	Remoção de AOX %	Condições operacionais	Referência
TiO_2/UV	Efluente da primeira extração alcalina do branqueamento ($\text{D}_0\text{E}_{\text{OPD}_1\text{D}_2}$ P)	58	$\geq 75\%$	T=25°C; t=3h; pH \approx 3,5; C TiO_2 =1g/L;	Pérez et al., 2001
O_3	Efluente do branqueamento com 90:10 (v/v) de $\text{Cl}_2:\text{ClO}_2$ (<i>Pinus radiata</i>)	85	75%	T=25°C; t=20 min; pH=11 Q _m O_3 = 0,9g/h	Ko et al., 1998

O₃ (continuação)	Efluente do branqueamento com 80:20 (v/v) de Cl ₂ :ClO ₂ (Eucalyptus Globulus)	78	46%	T=25°C; t=20 min; pH=11 Q O ₃ = 0,9g/h	Ko et al., 1998)
	Efluente das três primeiras fases do branqueamento (CEH) de uma indústria da P&P Kraft	31	≈70%	T _{amb} ; pH=10; t=60 min; Q O ₃ &O ₂ = 100L/h	Balcioğlu et al., 2007
O₃/ CAG^a	Efluente das três primeiras fases do branqueamento (CEH) de uma indústria da P&P Kraft	31	≈80%	T _{amb} ; pH=10; t=40 min; CCAG = 10 g/L Q O ₃ &O ₂ = 100L/h	Balcioğlu et al., 2007
O₃ - Algae	Efluente do branqueamento de uma indústria da P&P Kraft	-	87%	O₃ T _{amb} ; pH=10; t=60 min; Q O ₃ &O ₂ = 100L/h pH=10 Algae T=20°C; t=; pH=7,1; C _{biomassa} =1700 mg/ L	Balcioğlu et al., 2007
O₃/CAG^a - Algae	Efluente do branqueamento de uma indústria da P&P Kraft	-	89%	O₃/ CAG T _{amb} ; pH=10; t=40 min; CCAG = 10 g/L Q O ₃ &O ₂ = 100L/h Algae T=20°C; t=; pH=7,1; C _{biomassa} =1700 mg/ L	Balcioğlu et al., 2007
O₃/H₂O₂	Efluente da indústria da P&P após tratamento secundário	1,94	95%	T _{amb} ; t=30min; pH=11; Q _m O ₃ = 4,7 g/h; [H ₂ O ₂]= 5 mM	(Catalkaya & Kargi, 2007)
H₂O₂	Efluente da indústria da P&P após tratamento secundário	1,94	≈19%,	T _{amb} = 25°C; t=30min; pH=11; [H ₂ O ₂]= 5 mM	(Catalkaya & Kargi, 2007)

^a CAG-Carvão ativado granular

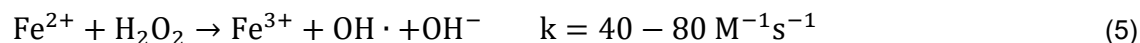
2.5.2 Processo de Fenton

A capacidade oxidativa do peróxido de hidrogénio na presença de sais ferrosos foi descrita pela primeira vez em 1894 por Henry J.H. Fenton, que estudava a oxidação do ácido tartárico. Desde aí, a aplicação desta mistura em processos oxidativos ficou conhecida como processo de Fenton, ou reação de Fenton (Fenton, 1894; Bautista, Mohedano, Gilarranz, Casas, & Rodriguez, 2007; Barbusiński, 2009; Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

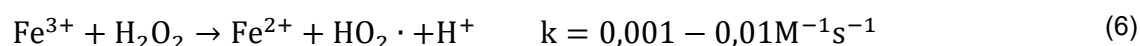
Em 1934, Haber e Weiss, descreveram que o radical hidroxilo é a espécie oxidante ativa no processo de Fenton e, numa sequência de reações, apresentavam um mecanismo de reação em cadeia para descrever a decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio pelo ião ferroso. Este mecanismo foi revisto e complementado por Barb, Baxendale, George e Hargrave (1949, 1951) estabelecendo o mecanismo que ainda hoje é consensualmente aceite pela comunidade científica (Walling, 1975; Beckman, Carson, Smith & Koppenl, 1993; Goldstein & Meyerstein, 1999; De Laat, Le & Legube, 2004; Pignatello, Oliveros & MacKay, 2006). Todavia, é necessário salientar que existe uma interpretação alternativa do processo de Fenton que envolve a formação de espécies de ferro de alta valência como espécies oxidantes intermediárias do sistema (Bray & Gorin, 1932).

As Equações 5 - 19 representam o esquema reacional tradicionalmente aceite para o processo de Fenton. As constantes de velocidade associadas às reações estão bem estabelecidas na literatura e são aqui apresentadas de acordo com Pignatello et al. (2006).

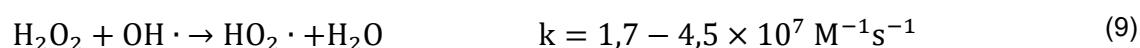
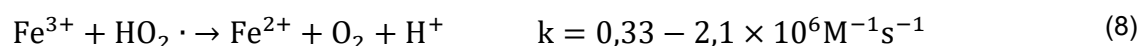
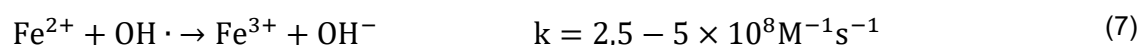
A Equação 5 descreve a decomposição catalítica do H_2O_2 em $\text{OH}\cdot$ e é o passo chave da reação de Fenton. Nota-se que os iões de ferro existem como aquocomplexos. Porém, por motivos de simplificação, serão representados por Fe^{2+} (ião ferroso) e Fe^{3+} (ião férrico).



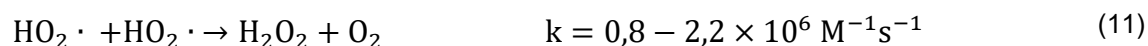
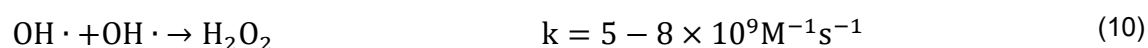
Como resultado desta reação, o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} . A possibilidade de este ser novamente reduzido pelo H_2O_2 a Fe^{2+} está descrita na Equação 6 (Babuponnusami & Muthukumar, 2014). A utilização de Fe^{3+} como catalisador representa a chamada “*Fenton like reaction*”, frequentemente usada na literatura.

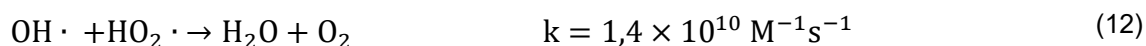


Idealmente, todo o $\text{OH}\cdot$ reage com o substrato orgânico a degradar, potenciando as remoções elevadas que se esperam deste processo. Contudo, na realidade, ocorre sempre um conjunto de reações secundárias, aqui descritas nas Equações 7 - 9.



Em situações de excesso de reagentes, o papel de algumas destas reações torna-se importante, podendo ocorrer fenômenos de sequestração (*scavenging*) de radicais $\text{OH}\cdot$, o que contribuirá para a redução da eficácia/eficiência do processo (Ebrahiem, Al-Maghrabi, & Mobarki 2017). Além disto, as reações radical-radical descritas pelas Equações 10 - 12 também podem ocorrer durante o processo de Fenton.

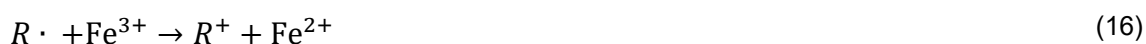




O próprio peróxido de hidrogénio, em condições PTN, tende a decompor-se segundo a Equação 13 (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).



Por último, os radicais hidroxilo formados reagem o substrato orgânico a degradar (Equações 1 – 4) resultando na formação de radicais orgânicos que podem eles próprios reagir, nomeadamente com os reagentes de Fenton e/ou com o ião férrico, tal como descrito pelas Equações 14 - 18.



Este longo sistema reacional ilustra a complexidade das reações que ocorrem quando se aplica o processo de Fenton à degradação de substratos orgânicos. De facto, e apesar de ter sido descoberto há mais de 110 anos, a aplicação deste processo no tratamento de efluentes só começou quase um século depois do trabalho pioneiro de Henry Fenton. O seu potencial para tratar efluentes foi enfatizado por Bigda (1995) uma vez que se trata de um método simples, aplicável a uma larga gama de compostos e eficaz à temperatura e pressão ambiente. Os reagentes são económicos, seguros e fáceis de manusear.

Diversos estudos têm reportado a aplicabilidade do método de Fenton no tratamento de efluentes provenientes, p.ex., do setor têxtil, da produção do azeite e da indústria da pasta e papel. A Tabela 5 apresenta alguns dos estudos de remoção de AOX pelo processo de Fenton.

Apesar das várias vantagens habitualmente apontadas, o processo de Fenton acarreta uma desvantagem clara: a produção de Fe^{3+} que tende a precipitar e depositar na forma de uma lama indesejável. Esta limitação pode ser combatida pela conjugação do método clássico de Fenton com a radiação UV (Foto-Fenton), com eletricidade (eletro-fenton) e/ou com radiação ultrassônica (sono-Fenton). Destes, o processo mais reportado na literatura é o foto-Fenton, capaz de eficazmente reduzir o Fe^{3+} a Fe^{2+} (Hermosilla, Cortijo, & Huang, 2009).

2.5.3 Processo de foto-Fenton

A combinação do reagente de Fenton com radiação conduz quase inevitavelmente à degradação mais rápida e mais eficiente dos compostos poluentes. Este aumento atribui-se quase exclusivamente à fotoquímica do íão férrico. Quando os complexos de Fe^{3+} são irradiados ocorre a transferência de carga do ligando para o metal, dissociando-se em Fe^{2+} e um ligando oxidado. A pH ácido, observa-se a fotoredução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e radical $\text{OH}\cdot$, de acordo com as Equações 19 e 20 (Pignatello et al., 2006; Wang et al., 2016)

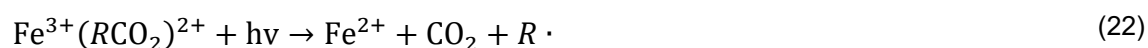


A vantagem destas reações para o sistema reacional do Fenton consiste na regeneração do Fe^{2+} que, na presença do peróxido de hidrogénio, permite dar continuidade à reação de Fenton, promovendo a produção adicional de radicais hidroxilo. Neste contexto é estabelecido um ciclo entre os estados de oxidação do ferro (Nogueira et al., 2007; Hermosilla et al., 2015)

Dependendo do espectro de emissão da fonte de radiação, pode ainda ocorrer a fotólise do H₂O₂ simultaneamente ao processo de fotoredução do Fe³⁺ a Fe²⁺, resultando na formação de dois radicais hidroxilo (Equação 21). Contudo, a baixa absorvidade molar do H₂O₂ faz com que o contributo desta reação para o processo de foto-Fenton seja pouco significativo (Nogueira et al., 2007).



Adicionalmente, o incremento da radiação ainda permite oxidar compostos que eram de difícil degradação pelo método de Fenton convencional, como por exemplo os carboxilatos (Equação 22) (Heramosilla et al., 2015; Umar, Aziz, Yusoff, 2010).



A combinação da reação de Fenton com a radiação na zona do visível ou próxima do UV fornece uma melhor degradação dos poluentes, sendo o processo de foto-Fenton comumente mencionado como mais eficiente que o método convencional de Fenton, não só pela maior produção de radicais hidroxilo, mas também pela redução dos teores de Fe²⁺ e consequente diminuição da produção de lamas férricas (Heramosilla, 2015). Estas lamas carecem de posterior tratamento/gestão. A principal desvantagem apontada ao processo foto-Fenton são os custos operacionais elevados devido ao maior consumo energético associado ao uso de radiação (Covinich et al., 2014).

O processo de foto-Fenton, tal como o processo de Fenton, tem sido mencionado na literatura como um tratamento eficiente para degradar diferentes compostos, nomeadamente carbono orgânico total (COT), CQO, cor, pesticidas, compostos fenólicos, corantes, CBO₅, tricloroetileno e, particularmente com interesse para o estudo, AOX (Tabela 5) (Ebrahiem, 2017).

Tabela 5 -Exemplos da aplicação dos processos de Fenton e foto-Fenton no tratamento dos efluentes

Processo	Efluente	Condições operacionais	Resultados % Remoção				Referência
			AOX	CQO	Cor	CBO ₅	
Fenton	Efluente da indústria farmacêutica	[H ₂ O ₂]= 3M; [Fe ²⁺]=0,3M; t=90 min; T=40°C; pH=4; C _{CQO, inicial} = 362000 mg/L		56,4%			Martínez, Fernández, Segura, & Ferrer, 2003
	Efluente da indústria de cosméticos	[H ₂ O ₂]= 5090 mg/L; [Fe ²⁺]=500 mg/L; t=240 min; T=25°C; pH=2,5-3; C _{CQO, inicial} =2395mg/L		>60%			Bautista et al., 2007
	Efluente da indústria da P&P após tratamento biológico	[H ₂ O ₂]= 50 mM; [Fe ²⁺]=2,5 mM; t=30min; T=25°C; pH=5; C _{AOX, inicial} =1,94 mg/L; cor _{inicial} = 0,78 abs m ⁻¹	89%	*COT = 87,5%	84,7%		Catalkaya & Kargi, 2007
	Lixiviado de aterro	[H ₂ O ₂]= 5000 mg/L; [Fe ²⁺]=2000 mg/L; t=60min ; pH=3-3,5; C _{CQO, inicial} =3300–4400 mg/L; elevada coloração		57%	>95%		Primo, Rivero, & Ortiz, 2008
	Lixiviado de aterro	[H ₂ O ₂]= 20 mg/L; [Fe ²⁺]=20 mg/L; T=25°C; pH=3; C _{CQO, inicial} =3000–4500 mg/L		60,8%			Guo, Abbas, Chen, Liu, Fang, Chen, 2010
	Lixiviado de aterro	[H ₂ O ₂]= 240 mM; [Fe ²⁺]=4 mM; t=40min; pH=3; C _{CQO, inicial} =743mg/L; C _{CQO, inicial (com diluição)} =93mg/L		31,1% 60,9% (com diluição)			Cortez, Teixeira, Oliveira, & Mota, 2010
	Licor negro da indústria da P&P	[H ₂ O ₂]= 44,1 mM; [Fe ²⁺]=4,65 mM; t=90 min; T=298K; pH=3; C _{CQO, inicial} =628 mg/L		94,8%			Torrades et al., 2011

Fenton (continuação)	Concentrado da osmose inversa resultante do tratamento de um efluente da indústria gráfica	[H ₂ O ₂]= 0,2g/COD ₀ ; [Fe ²⁺]=1,2 mol Fe ²⁺ /mol H ₂ O ₂ ; t=40 min; pH=3; C _{CQO} =620 mg/L; C _{AOX, inicial} =2mg/L; C _{CBO₅, inicial} =80 mg/L	66%	43%	60%	Van Aken, Van Eyck, Degrève, Liers, & Luyten, 2013
	Efluente da indústria farmacêutica	[H ₂ O ₂]= 384mM; [Fe ²⁺]=19,5mM ; t=2,2h; pH=3,3; C _{AOX, inicial} = 126 mg/L; C _{CQO, inicial} = 1608 mg/L;	91,8%	*COT = 75,01%		Xie, Chen, & Liu, 2016
	Lixiviado de aterro	[H ₂ O ₂]= 2000 mg/L; [Fe ²⁺]=10 mg/L; t=60min; pH=2,8; Lâmpada UV de 125 W; C _{CQO, inicial} =5200mg/L;		57,5%		Morais & Zamora, 2005
foto-Fenton	Efluente da indústria da P&P após tratamento biológico	[H ₂ O ₂]= 50 mM; [Fe ²⁺]=2,5 mM; t=30min; T=25°C; pH=5; Lâmpada UV de 16 W; C _{AOX, inicial} =1,94 mg/L; C _{CBO₅, inicial} =240 mg/L; cor= 0,78 abs m ⁻¹	93,5%	*COT=85%	82,3%	Catalkaya & Kargi, 2007
	Lixiviado de aterro	[H ₂ O ₂]= 10000 mg/L; [Fe ²⁺]=2000 mg/L; t=60min ; pH=3-3,5; Lâmpada UV de 150 W; C _{CQO, inicial} =3300–4400 mg/L; elevada coloração.		86%	>95%	Primo et al., 2008

2.5.4 Condições operacionais que regem os processos de Fenton e foto-Fenton

De acordo com a literatura, os principais parâmetros que regem a eficiência dos processos de Fenton e foto-Fenton são os seguintes: pH, concentração de oxidante, concentração de catalisador, temperatura e tempo de reação (Torrades, 2011, 2014; Kavitha & Palanivelu, 2003, 2004; Sinha, 2007, Catalkaya & Kargi, 2007, Nogueira et al., 2007)

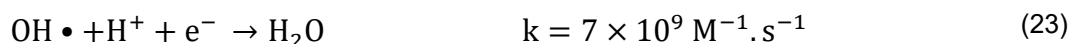
2.5.4.1 pH

O pH desempenha um papel muito importante nas reações envolvidas nos processos de Fenton e foto-Fenton, afetando a degradação dos compostos orgânicos (Neyens & Baeyens, 2003; Nogueira et al., 2007). A gama ótima de pH para remoção de poluentes por estes processos situa-se entre 2,5-3, independentemente do substrato orgânico a oxidar (Torrades, 2011, 2014; Kavitha & Palanivelu, 2003, 2004; Sinha, 2007; Kuo, 1992; Amat, 2005; Pignatello, 2006; Nogueira & Guimarães, 2000; Balcioğlu, 2003).

A principal causa da limitação da gama ótima do pH a este intervalo é atribuída aos fatores de especiação do ferro (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Hermosilla et al., 2015): A pH superior a 3, a hidrólise e precipitação do Fe^{3+} são favorecidas, o que resulta numa diminuição dos iões férricos disponíveis (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Wang et al., 2016). Por conseguinte, a extensão das reações de regeneração do Fe^{2+} diminui drasticamente (Equações 6, 8 e 16) e, direta ou indiretamente, o resultado é uma diminuição da produção do radical hidroxilo (Nogueira et al., 2007). A eficiência de degradação para pH elevados é também reduzida pela aceleração da decomposição do peróxido de hidrogénio e a possibilidade de formação de complexos de Fe^{2+} muito estáveis, que limitam a reação principal envolvida na produção dos radicais hidroxilo. Para além da sua produção limitada, esta espécie reativa vê o seu potencial de oxidação reduzido nessas condições (2,59V a pH=0 e 1,64V a pH=14)

(Babuponnusami & Muthukumar, 2014). Contudo, existe um número reduzido de estudos em que os hidróxidos férricos formados contribuíram para o aumento da eficiência de degradação dos processos de Fenton e foto-Fenton através do seu importante papel como coagulante (Wang et al., 2016; Hermosilla et al., 2015). Estes estudos apontaram como pH ótimo a gama 5 – 6, evidenciando a melhor combinação da dupla função oxidação-coagulação (Catalkaya & Kargi, 2007; Hermosilla et al., 2015).

Para $\text{pH} \leq 2,5$, e apesar das espécies de ferro continuarem solúveis, a velocidade de degradação dos compostos orgânicos diminui devido à existência da espécie complexada $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que reage lentamente com o peróxido de hidrogénio. Adicionalmente, a pH baixo, ocorre a reação entre os radicais hidroxilo e o ião H^+ (Equação 23).



2.5.4.2 Concentração de catalisador – ião ferroso, Fe^{2+}

A presença de um catalisador é essencial para que se inicie a reação de Fenton. De modo geral, o aumento da concentração de catalisador promove uma maior taxa de degradação. Contudo, esse aumento da eficiência tenderá a atingir um máximo e depois a diminuir, visto que a adição em excesso de iões ferrosos tende a favorecer a reação dos mesmos com os radicais hidroxilo (*scavenging*); adicionalmente, a adição de ferro em excesso também contribuirá para o teor de sólidos totais dissolvidos, que para além de ser um parâmetro regulado, contribui para o aumento da cor do efluente (Wang, 2016, Fang et al., 2016; Rivas, Carbajo, Beltrán, Gimeno & Frades, 2008). Não menos importante, um excesso de catalisador promove gastos desnecessários. A quantidade ótima de Fe^{2+} depende das características do substrato que se pretende degradar e como tal deve ser determinada experimentalmente para cada caso particular (Catalkaya & Kargi, 2007)

2.5.4.3 Concentração de oxidante – peróxido de hidrogénio, H₂O₂

O peróxido de hidrogénio é a principal fonte dos radicais hidroxilo, desempenhando um papel fundamental na eficiência de tratamento. No geral, a eficiência de remoção de poluentes aumenta com o aumento da concentração de H₂O₂ (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Catalkaya & Kargi, 2007; Fang et al., 2016; Wang et al., 2016). Contudo, a escolha da quantidade de H₂O₂ a aplicar deve ser criteriosa, tendo em conta que um excesso deste oxidante acarreta diversas desvantagens, nomeadamente: i) aumento dos custos do tratamento, inviabilizando a sua aplicação à escala industrial; ii) diminuição da reatividade dos microrganismos quando o tratamento é aplicado antes do tratamento biológico (ou com objetivo de aumentar a biodegradabilidade do efluente); iii) aumento da CQO e da toxicidade do efluente tratado; e iv) promoção do efeito de *scavenging* dos radicais hidroxilo (Equação 9). Por outro lado, uma quantidade insuficiente de H₂O₂ também pode prejudicar a eficiência do tratamento devido ao défice de radicais OH•. Assim, a otimização do oxidante deve ser estudada experimentalmente, pois dependendo do caso-de-estudo (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Wang et al., 2016; Ebrahiem et al., 2017)

2.5.4.4 Temperatura

O efeito da temperatura na eficiência dos processos de Fenton e foto-Fenton aplicados no tratamento de efluentes não é consensual na literatura. Porém, é consensualmente aceite que as condições de pressão e temperatura ambiente podem ser usadas de forma segura e com bom resultado, tal como reportado por Lin e Lo (1997) e Wang (2008). É frequente a aplicação destes processos à temperatura natural (de produção) do efluente, para evitar deste modo custos desnecessários com aquecimento/arrefecimento do efluente (Catalkaya & Kargi, 2007; Hermosilla et al., 2009, 2015). Contudo, alguns autores (Pérez et al., 2002; Neyens & Baeyens, 2003) reportaram também um aumento da eficácia destes métodos a temperaturas mais elevadas (superior a 25 °C), devido ao aumento da velocidade das reações. Porém, o aumento da temperatura acelera a

degradação do H_2O_2 que passa a ser consumido de forma ineficiente (Santos, Yustos, Rodriguez, Simon & Garcia-Ochoa, 2007).

2.5.4.5 Tempo de reação

A maioria dos estudos demonstraram que os processos de Fenton e foto-Fenton necessitam de um tempo de reação curto (entre os 5 e os 20 minutos) para assegurar a degradação dos substratos (Catalkaya & Kargi, 2007; Hermosilla et al., 2009). Contudo, tempos de reação muito curtos afetam a produção dos radicais hidroxilo e, conseqüentemente, a eficiência do tratamento. Por outro lado, tempos de reação muito elevados afetam a viabilidade da implementação destes tratamentos a caudais muito elevados de efluente. Assim, há que haver um compromisso entre esta variável processual e as demais que têm um papel determinante no rendimento do processo.

Neste contexto, no capítulo seguinte é apresentada a metodologia adotada no presente trabalho, visando a otimização dos processos de Fenton e foto-Fenton para remoção de AOX.

3 Metodologia

Neste capítulo será descrita a metodologia adotada na execução deste trabalho. O fluxograma da Figura 6 representa os principais passos metodológicos. Numa fase inicial, selecionou-se, entre as diferentes correntes processuais da indústria da P&P, a corrente a tratar. O critério de seleção e caracterização da corrente processual definida são descritos no Subcapítulo 3.1. O passo seguinte foi o planeamento experimental, descrito no Subcapítulo 3.2, no qual foram definidas as variáveis a otimizar e a metodologia de planeamento experimental a adotar. Definidas as experiências a conduzir, estas foram realizadas em laboratório e o efluente tratado foi caracterizado. Os procedimentos e métodos experimentais e analíticos são apresentados no Subcapítulo 3.3. Em seguida, os dados recolhidos foram analisados estatisticamente de forma a tirar conclusões (Subcapítulo 3.4). O último passo foi o levantamento dos custos operacionais associados às soluções propostas (Subcapítulo 3.5) de forma a obter informações úteis para um posterior processo de tomada de decisão.

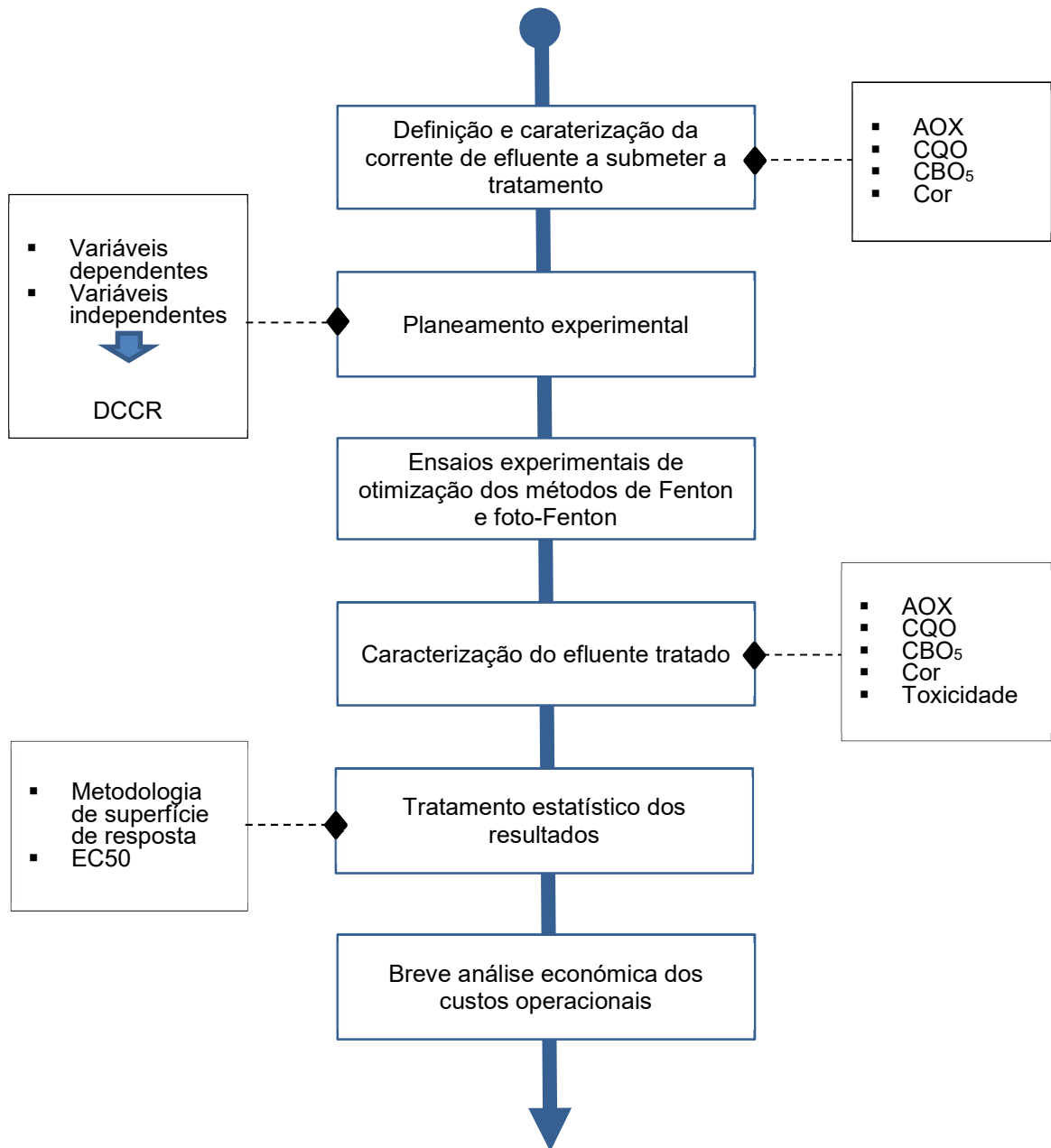


Figura 6 - Esquematização da metodologia de trabalho adotada.

3.1 Definição do efluente a tratar

A corrente processual submetida a tratamento neste trabalho foi fornecida por uma instalação industrial do setor da P&P, a operar na região de Aveiro, com foco na produção de pasta de papel branqueada a partir de fibra virgem de *Eucalyptus globulus*. A madeira é cozida pelo processo de Kraft e o branqueamento da pasta daí proveniente é feito através de um processo de 4 etapas: D₀E_PD₁D₂, usando o dióxido de cloro (ClO₂) como agente branqueador nas etapas D₀, D₁, D₂, e o hidróxido de sódio reforçado com peróxido de hidrogénio na torre de extração alcalina (E_P). A maior carga de ClO₂ é aplicada no primeiro estágio do branqueamento (D₀).

Tendo em conta que é das etapas de branqueamento com ClO₂ que provém a maior parte do AOX presente no efluente do setor da P&P, foi selecionada para estudo neste trabalho a corrente processual mais concentrada em AOX, correspondente ao primeiro estágio de branqueamento (D₀). A escolha desta corrente não só é potencialmente benéfica em termos da cinética química, como também permite eliminar problemas associados ao tratamento de elevados caudais combinados de efluente que, à escala industrial, obrigariam a maiores dimensões da instalação de tratamento. A esquematização do processo de branqueamento, apresentando dados relativos a caudal e concentração de AOX nas correntes D₀ e E_p, bem como a forma como esses valores se refletem no efluente à entrada e saída do tratamento secundário da ETARI (EETS e ESTS, respetivamente, presente na Figura 7, fundamenta a escolha efetuada.

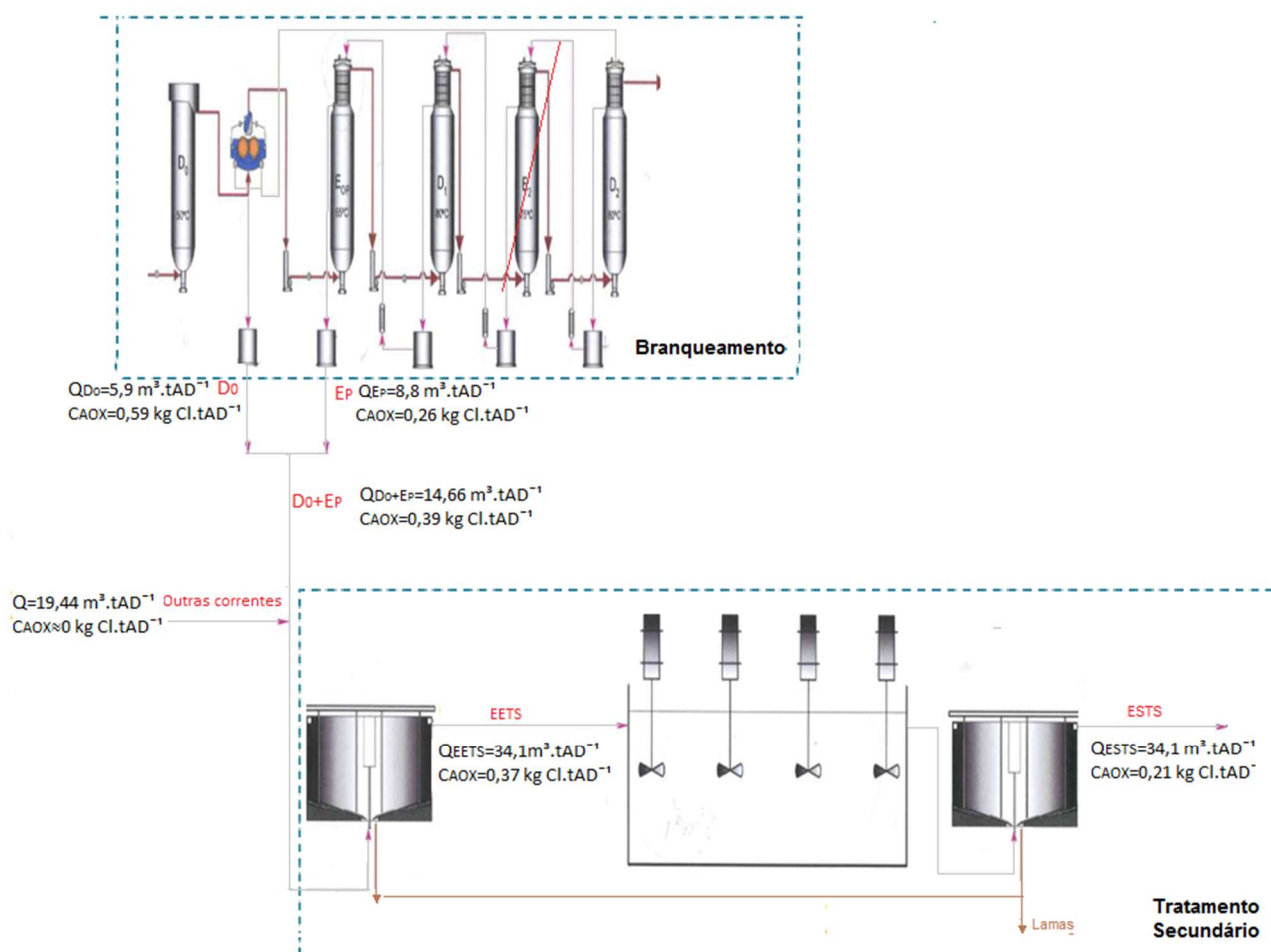


Figura 7- Correntes processuais, com a respetiva indicação do caudal e concentração de AOX, que caracterizam a indústria da P&P envolvida no projeto de co-promoção. Valores com base na média mensal entre o período de janeiro a novembro de 2017. EETS e ESTS a corresponder ao efluente à entrada e à saída do tratamento secundário, respetivamente.

As amostras da corrente processual D_0 foram fornecidas pela instalação industrial sempre que necessário. Uma vez recolhidas, as amostras (pontuais) foram conservadas a uma temperatura próxima dos $4 \text{ }^\circ\text{C}$ até à sua utilização. Na Tabela 6 está apresentada a caracterização físico-química da corrente processual D_0 , fornecida pelo corpo técnico dos laboratórios da unidade industrial, baseada em amostragens e análise mensais realizadas no período entre janeiro e novembro de 2017. Contudo, para efeitos de trabalho, sempre que era recolhida uma amostra de corrente processual nova, esta era caracterizada em laboratório, relativamente aos

parâmetros de interesse, sendo estes os valores usados como referência no âmbito do estudo. Na Tabela 6 é apresentado o valor médio obtido em laboratório para cada um dos parâmetros de qualidade considerados para os resultados aqui apresentados, apesar de para efeitos de rigorosidade dos cálculos terem sido usados os valores pontuais de cada uma das amostras recolhidas, como serão mencionados ao longo dos resultados.

Tabela 6 - Caracterização de fábrica da corrente D₀ referente à média mensal de jan.-nov. e caracterização laboratorial da corrente D₀ submetida a tratamento em valor médio.

Parâmetros de caracterização	Fábrica	Laboratório
pH	2,5	2,5 ± 0,3
CQO (mg/L)	2700	3655,95 ± 715,66
Cor (Pt-Co)	810	1288,2
AOX (mg/L)	98,6	117,15 ± 10,11
TOC (mg/L)	1200	-
CBO (mg/L)	260	170,0
AOV (mg/L)	140	-
Teor de Fe (mg/L)	0,7	-
Teor de Na (mg/L)	660	-
Teor de Al (mg/L)	0,5	-
Teor de P (mg/L)	5,2	-
Teor de Si (mg/L)	3,2	-
Teor de K (mg/L)	18,7	-
Teor de Ca (mg/L)	81,0	-
Teor de Mg (mg/L)	9,0	-

3.2 Planeamento experimental

Selecionada a corrente a tratar e sabendo qual o processo que se pretende otimizar, torna-se necessário definir os fatores controláveis que potencialmente influenciam a eficiência do processo. Os fatores foram, então, posteriormente agrupados em dois grupos, constantes e variáveis, de acordo com a sua relevância no estudo. No Capítulo 2 foram identificados estes fatores, nomeadamente, concentração de oxidante, concentração de catalisador, pH e temperatura. Além destes, a concentração e a natureza do poluente a remover poderá ser um fator

determinante na eficiência dos referidos processos, assim como a radiação UV aplicada no processo de foto-Fenton.

A concentração inicial do poluente a remover, neste caso de AOX, foi considerada uma constante operacional uma vez que, não tendo ocorrido nenhuma alteração significativa no processo produtivo, as características da corrente D₀ mantiveram-se tão constantes quanto possível num contexto industrial. A concentração inicial de AOX nas amostras da corrente D₀ usadas nos ensaios realizados neste trabalho, variou ligeiramente em torno da média $117,15 \pm 10,11$, pelo que em cada ciclo de experiências será mencionado o valor exato da concentração de AOX tomada como referência. O pH também foi definido como uma constante operacional. A corrente D₀ apresenta um pH $\approx 2,3 \pm 0,2$ (Tabela 6), que se enquadra na gama ótima de pH recomendada na literatura (Subcapítulo 2.5.4.1). Desta forma, o tratamento pelos processos de Fenton e foto-Fenton foi realizado sem proceder a quaisquer alterações do pH natural da corrente processual, evitando custos desnecessários. Outro fator definido como constante operacional foi a temperatura, uma vez que, apesar de existir alguma controvérsia sobre os seus efeitos no desempenho dos processos de Fenton e foto-Fenton, no geral este não é um fator significativo (Subcapítulo 2.5.4.4). Assim, nos ensaios laboratoriais fixou-se a temperatura a que a corrente processual real é produzida, 60 ± 2 °C, evitando mais uma vez a introdução de procedimentos desnecessários que aumentariam os custos da aplicação. A intensidade de radiação UV aplicada no processo de foto-Fenton foi definida como constante operacional, não por uma questão de eficiência, mas sim pelo equipamento experimental disponível. A intensidade real de radiação da lâmpada UV usada neste trabalho foi medida em laboratório no início e no final do período de trabalho experimental, tendo-se obtido um valor médio de $197 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, não se tendo verificado uma diminuição significativa da intensidade de radiação da lâmpada entre os dois momentos de medição.

Definiram-se, então, como variáveis relevantes a estudar neste trabalho, a concentração de oxidante (H₂O₂), a concentração de catalisador (Fe²⁺) e o tempo de tratamento. O estudo incidirá sobre a influência destes fatores na remoção de

AOX, que se define como a resposta a estudar, determinada de acordo com a Equação 24:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (24)$$

Os efeitos colaterais que os processos de Fenton e foto-Fenton, aplicados na otimização da remoção de AOX, poderiam ter na CQO, CBO₅, cor e ecotoxicidade foram quantificados como um complemento ao estudo principal. A CBO₅ e a CQO foram expressos em percentagem de remoção tal como o AOX usando a Equação 24.

Em seguida, foi necessário definir a metodologia de planeamento experimental a adotar para avaliar os efeitos das variáveis na resposta. Embora a metodologia de planeamento experimental mais utilizada na literatura consista em avaliar um fator de cada vez, fixando todos os outros, cada vez mais surgem estudos que utilizam desenhos estatísticos de experiências. Estes descrevem a resposta experimental em estudo através do ajuste de um modelo de regressão simples e estatisticamente representativo, partindo de um número reduzido e criteriosamente determinado de ensaios experimentais a realizar, tornando-se mais eficiente em termos de tempo e de recursos.

Particularmente neste estudo, foi selecionado o desenho estatístico: Delineamento Composto de Centro Rotacional (DCCR), existindo já exemplos nos quais esta metodologia foi aplicada para a otimização dos processos de Fenton e foto-Fenton (Torrades et al., 2011; Sarrai et al., 2016). Este enquadra-se nos planeamentos fatoriais fracionados e permite, através da aproximação de um polinómio de regressão, quantificar as relações entre uma resposta y e um número de variáveis experimentais $X_1 \dots X_k$. Esta relação matemática é estabelecida através de uma equação de segunda ordem que pode ser genericamente descrita pela Equação 25. Os coeficientes de regressão (b_0, b_1, b_2, \dots) fornecem uma medida quantitativa da significância dos efeitos lineares, quadráticos e de interações entre fatores.

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_kX_k + b_{1,1}X_1^2 + b_{2,2}X_2^2 + \dots + b_{k,k}X_k^2 + b_{1,2}X_1X_2 + \dots + b_{k-1,k}X_{k-1}X_k \quad (25)$$

O DCCR requer três tipos de ensaios, nomeadamente, 2^k ensaios fatoriais, $2k$ ensaios axiais e n_c ensaios no ponto central, onde k é o número de variáveis estudadas e n_c corresponde ao número de repetições da condição central (pelo menos 3). A Figura 8 ilustra estes três tipos de ensaios, para $k=2$ e $k=3$, de acordo com o interesse para este projeto. Cada ponto assinalado representa um ensaio experimental a conduzir, definido através de uma combinação única de valores dos fatores a testar em unidades codificadas.

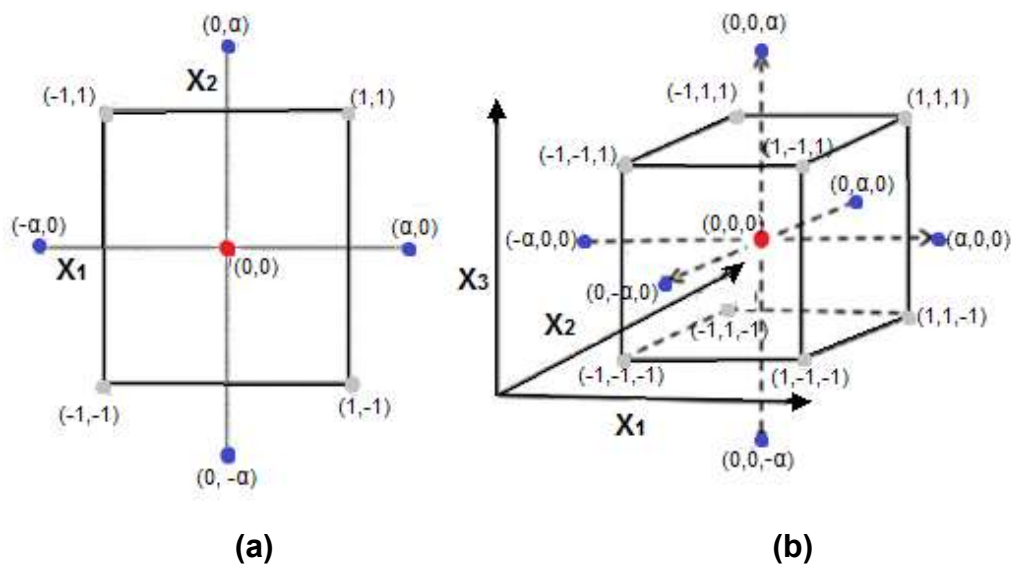


Figura 8- Delineamento composto de centro rotacional. (a) para duas variáveis independentes e (b) para três variáveis independentes

Fonte: Adaptado de Ferreira & Teófilo, 2006

Os valores do ponto central, representado a vermelho, com as coordenadas (0,0,0), permitem a inferência estatística e a avaliação da repetibilidade do procedimento experimental. Os pontos axiais (quatro pontos azuis para k=2 e seis pontos azuis para k=3, localizados a uma distância α do ponto central) são usados para estimar os coeficientes de termos quadráticos, enquanto os pontos fatoriais (quatro pontos cinza para k=2 e oito pontos cinza para k=3, nos cantos do quadrado/cubo com um comprimento lateral igual a 2) são usados para estimar os coeficientes de termos lineares e de interações.

Desta forma, para cada variável é necessário definir três níveis: mínimo, médio e máximo, em valores absolutos, fazendo-os corresponder aos níveis -1, 0 e +1, denominados de unidades codificadas, tal como fica evidente na Figura 8. Esta correspondência pode ser obtida pela transformação linear da escala de medida original, da seguinte forma:

$$X = b \cdot \text{valor codificado} + a \tag{26}$$
$$a = \frac{X_{\text{máx.}} + X_{\text{mín.}}}{2}, b = \frac{X_{\text{máx.}} - X_{\text{mín.}}}{2}$$

A região compreendida entre estes valores (-1 e 1) é entendida como a gama de interesse a estudar, considerando-se a representatividade do modelo apenas no espaço por eles delimitados. No entanto, para cada variável são também definidos dois pontos axiais, $-\alpha$ e $+\alpha$, fora deste limite geométrico, necessários para garantir tanto a estimativa dos efeitos quadráticos, como a rotatividade do desenho experimental. Esta propriedade garante a variância constante dos pontos equidistantes do ponto central e, deste modo, confere igual precisão na estimativa de resposta em qualquer direção do desenho experimental. O valor de α é determinado pela Equação 27 que dependente do número de variáveis (k). Para k=2, α corresponde a $\pm 1,41$ e, para k=3, α corresponde a $\pm 1,68$.

$$\alpha = (2^k)^{1/4} \quad (27)$$

Considerando que os ensaios para aferir as gamas experimentais devem ser o mais simples possível e dado o elevado volume de efluente produzido e as evidências literárias (Catalkaya & Kargi, 2007), que constatam que 5 minutos de tratamento pelos processo de Fenton e foto-Fenton é suficiente para atingir 90% da remoção máxima das maioria dos substratos orgânicos, numa fase inicial do projeto, fixou-se a variável tempo de tratamento neste valor. Assim, planearam-se sucessivos ciclos de experiências, aplicando o processo Fenton, de acordo com o DCCR de duas variáveis, a fim de encontrar a gama experimental de $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ a estudar, para atingir um espectro de remoção de AOX entre 20% e o máximo possível. Este espectro foi definido com o intuito de conhecer as diferentes combinações ótimas de $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ que potenciam diferentes percentagens de remoção de AOX, de forma a responder aos objetivos do projeto de co-promoção, que não descuram uma eventual aplicação destes processos apenas para remoção parcial destes compostos. Como resultado desses ciclos de experiências, definiu-se a gama experimental entre 50-250 mM (- α e + α) para o $[H_2O_2]$ e 2-16 mM (- α e + α) para $[Fe^{2+}]$.

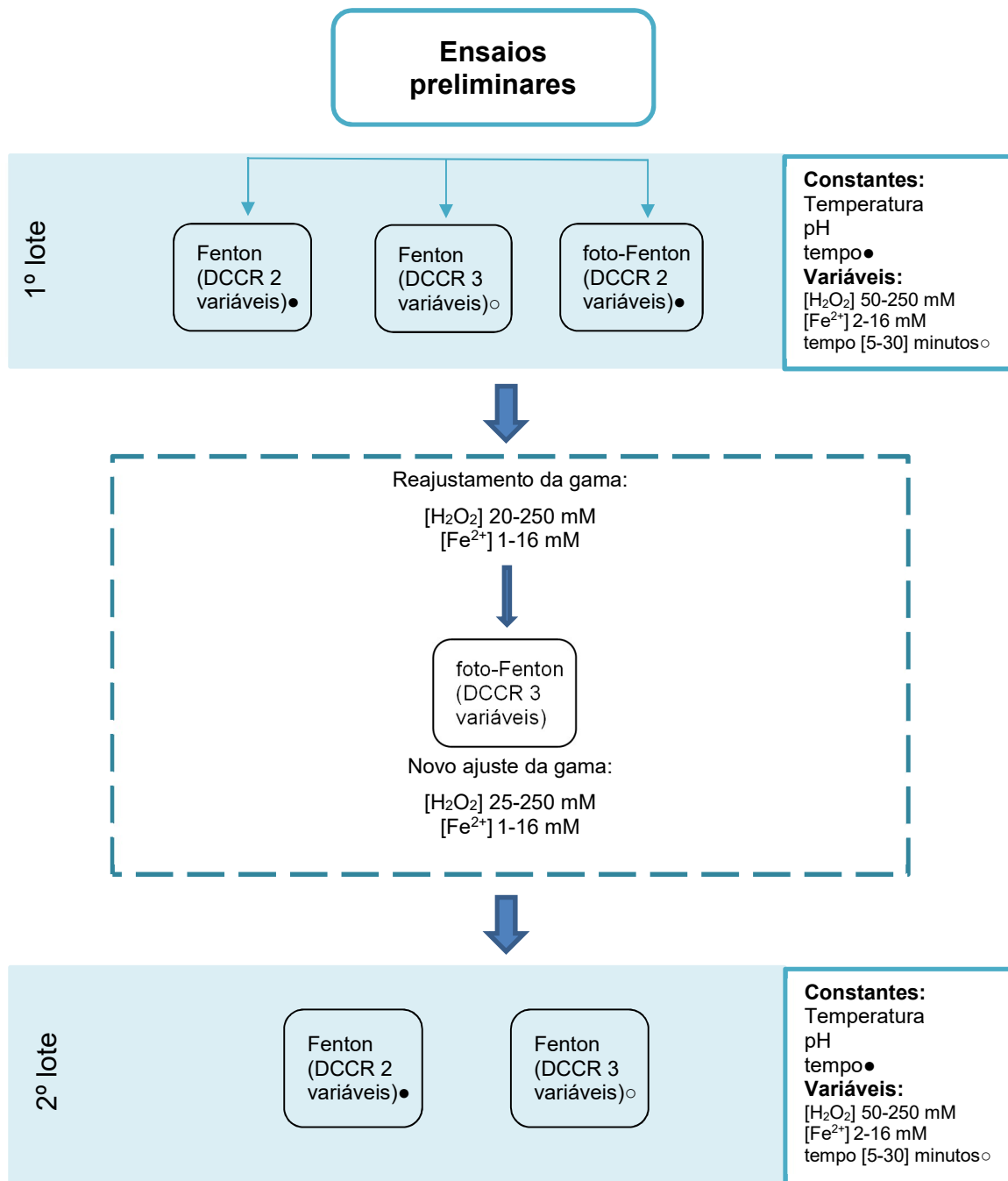


Figura 9 - Esquema do planeamento dos ciclos de experiências a conduzir

Contudo, a hipótese de o tempo de tratamento influenciar o processo não foi descartada e alguns ensaios preliminares mostraram que o ligeiro aumento desta variável poderia reduzir a necessidade de reagentes químicos. Então, decidiu-se também estudar a influência do variável tempo, num intervalo entre 5 e 25 minutos (-1 e +1). No entanto, usar um DCCR de três variáveis nestas circunstâncias seria impossível, uma vez que 5 minutos representa o tempo mínimo considerado viável para conduzir ensaios em laboratório, e a definição do valor do ponto mínimo em 5 minutos, implicaria que o valor do ponto axial ($-\alpha$) fosse inferior. Desta forma, para garantir a validade das experiências ($t_{\min} \geq 5$ min.), o tempo mínimo (-1) que é possível considerar para efeitos de estudo pelo um DCCR de 3 variáveis corresponde a 10 minutos. Por este motivo, foram então conduzidos dois estudos, um para DCCR duas variáveis ($[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$), para um tempo fixo de 5 minutos, e outro para DCCR três variáveis ($[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ e tempo), para perceber se este aumento de tempo de 5 para 10 ou mais minutos (até 25 min.) tem influência na remoção de AOX. Com a gama experimental definida nos ensaios preliminares, iniciaram-se assim os dois ciclos de experiências, aplicando o processo Fenton.

Enquanto se aguardavam os resultados da quantificação de AOX, por limitações de recursos e por necessidade de cumprir prazos, foi necessário avançar com o projeto. Desta forma, utilizou-se a gama experimental estabelecida para o Fenton para conduzir um DCCR de duas variáveis ($[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ e $t = 5$ min) e um DCCR de três variáveis ($[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ e t) para o foto-Fenton. Contudo, os resultados dos ciclos de experiências do processo Fenton, foram analisados antes do início do DCCR de três variáveis, indicando que as gamas experimentais estavam ligeiramente desajustadas face ao espectro de remoção de AOX pretendido. Desta forma, o DCCR de três variáveis para o foto-Fenton foi reajustado para 20-250 mM ($-\alpha$ e $+\alpha$) para o $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e 1-16 mM ($-\alpha$ e $+\alpha$) para $[\text{Fe}^{2+}]$ e 5-30 min para o tempo de tratamento ($-\alpha$ e $+\alpha$).

Após a análise dos resultados deste último ciclo de experiências, a gama experimental mostrou-se adequada aos objetivos. Nesta fase, ideologicamente, o objetivo seria repetir para cada um dos processos, Fenton e foto-Fenton, os dois ciclos de experiências (2 variáveis e 3 variáveis) com esta última gama

experimental (2º lote de experiências). Contudo, por limitações de tempo e meios, apenas foi possível repetir os dois ciclos de experiências para o processo Fenton. Nota-se que foi feita apenas uma pequena modificação na gama experimental do $[H_2O_2]$ devido a um erro humano, fixando-se em 25-250 mM (- α e + α). Desta forma, os resultados aqui apresentados para o processo de Fenton serão apenas referentes ao segundo lote de experiências, enquanto que para o foto-Fenton serão os do primeiro lote de experiências (únicos). As Tabelas 7 e 8 resumem as condições do planejamento com duas e três variáveis para o processo de Fenton e as Tabelas 9 e 10 apresentam a mesma informação, mas referente ao processo foto-Fenton. A Figura 9 ilustra esquematicamente todo este planejamento dos ciclos de experiências.

Tabela 7 - Condições operatórias do DCCR de duas variáveis independentes aplicado na otimização da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ para o processo de Fenton

Variáveis naturais	Variáveis codificadas				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
$[H_2O_2]$ (mM)	25,0	57,9	137,5	217,1	250,0
$[Fe^{2+}]$ (mM)	1,0	3,2	8,5	13,8	16,0
t (min)	5				
pH	2,5-3				
AOX inicial (mg/L)	124,3				
T (°C)	60±2				

Tabela 8 - Condições operatórias do DCCR de três variáveis independentes aplicado na otimização da $[H_2O_2]$, da $[Fe^{2+}]$ e do tempo de tratamento para o processo de Fenton

Variáveis naturais	Variáveis codificadas				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
$[H_2O_2]$ (mM)	25,0	70,5	137,5	204,5	250,0
$[Fe^{2+}]$ (mM)	1,0	4,0	8,5	13,0	16,0
t (min)	5,0	10,1	17,5	24,9	30,0
pH	2,5-3				
AOX inicial (mg/L)	124,3				
T (°C)	60±2				

Tabela 9 - Condições operatórias do DCCR de duas variáveis independentes aplicado na otimização da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ para o processo de foto-Fenton

Variáveis naturais	Variáveis codificadas				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
$[H_2O_2]$ (mM)	50,0	79,3	150	220,7	250,0
$[Fe^{2+}]$ (mM)	2,0	4,1	9	13,9	16,0
t (min)	5				
pH	2,5-3				
AOX _{inicial} (mg.L ⁻¹)	110,0				
T (°C)	60±2				
Irradiância (W.m ⁻²)	197				

Tabela 10 - Condições operatórias do DCCR de três variáveis independentes aplicado na otimização da $[H_2O_2]$, da $[Fe^{2+}]$ e do tempo de tratamento para o processo de foto-Fenton

Variáveis naturais	Variáveis codificadas				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
$[H_2O_2]$ (mM)	20,0	66,5	135	203,5	250,0
$[Fe^{2+}]$ (Mm)	1,0	4,0	8,5	13,0	16,0
t (min)	5,0	10,1	17,5	24,9	30,0
pH	2,5-3				
AOX _{inicial} (mg.L ⁻¹)	110,0				
T (°C)	60±2				
Irradiância (W.m ⁻²)	197				

Definidas as condições operacionais fica, então, projetada a matriz de experiências a conduzir em laboratório. Os procedimentos experimentais adotados para conduzir as experiências e para analisar as amostras recolhidas são apresentados no subcapítulo seguinte.

3.3 Procedimentos experimentais e analíticos

3.3.1 Procedimento experimental

As experiências de remoção de AOX da corrente D₀ pelos processos de Fenton e foto-Fenton foram realizadas num foto-reator de quartzo Peschl MPDS Basic Batch-

L Photoreactor 700 mL, equipado com uma lâmpada UV TQ150. A lâmpada estava encamisada; entre as duas paredes de vidro circulava água, de modo a que o calor dissipado durante o funcionamento da lâmpada não interferisse com a temperatura do meio reacional e simultaneamente não provocasse o seu sobreaquecimento. O reator estava equipado com um conjunto de portos de acesso ao meio reacional, que foram usados para injeção dos reagentes e recolha de amostras. O controlo de temperatura do reator foi realizado com recurso a uma placa de aquecimento à qual estava acoplado um termopar inserido no seio do meio reacional. Na Figura 10 ilustra-se essa montagem experimental usada.



Figura 10- Instalação experimental usada nos ensaios experimentais dos processos de Fenton e foto-Fenton: (a) Reator; (b) Sistema de recolha de amostras adotado; (c) Sistema de isolamento para evitar perdas de calor através das paredes do reator.

Em cada experiência foi usado um volume de 0,50 L da corrente processual D_0 , que foi aquecido dentro do reator até 60 ± 2 °C, com agitação magnética constante. Após a estabilização da temperatura nesse valor, foi adicionado o catalisador Fe^{2+} , sob a forma de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,84M) e seguidamente o oxidante, H_2O_2 , a partir de uma solução comercial 30% (m/v). O reator foi operado em modo descontínuo (*batch*), sendo as concentrações de oxidante/catalisador e o tempo de tratamento para cada experiência estipulados *a priori* com base no desenho experimental. Após o tempo de tratamento estipulado para cada experiência, as amostras de efluente tratado foram retiradas do interior do reator por um tubo PTFE, por sifão,

de forma a minimizar o tempo associado à recolha da amostra e de “quenching” da reação, por adição do agente redutor sulfito de sódio, Na_2SO_3 (1,3M). Para a determinação de AOX e CQO, foram recolhidas alíquotas de 100 mL, as quais foram acidificadas com H_2SO_4 (10M para $\text{pH}\approx 2$) e armazenadas, sob condições de ausência de luz, a $T \approx 4^\circ\text{C}$. Para a determinação da CBO_5 foram recolhidas alíquotas de 250 mL, também elas conservadas sob condições de ausência de luz, a $T \approx 4^\circ\text{C}$, tendo o seu pH sido ajustado para 6,5 - 7,5 com NaOH (5M), imediatamente antes do início do procedimento para determinação deste parâmetro. Para a determinação da cor, foi recolhida uma terceira alíquota (30 mL), a qual foi caracterizada o mais rapidamente possível adotando o método que consta na Tabela 11. O procedimento experimental adotado para as experiências do foto-Fenton foi em tudo semelhante ao anteriormente descrito, sendo a lâmpada UV ligada imediatamente após a adição do catalisador e oxidante no foto-reator. Todos os reagentes utilizados possuíam um grau de pureza analítica (PA).

Em suma, as amostras de efluente tratado foram caracterizadas em termos de concentração de AOX, carga orgânica (CQO e CBO_5) e cor, e realizaram-se ainda, para algumas amostras de efluente tratado, ensaios de ecotoxicidade com a *Lemna minor*.

3.3.2 Métodos analíticos

A Tabela 11 resume os principais parâmetros caracterizados e as respetivas normas analíticas seguidas e equipamentos utilizados nas medições.

Tabela 11- Parâmetros de qualidade do efluente tratado caracterizados, equipamentos utilizados e protocolos de referência

Parâmetro	Método analítico	Equipamento
pH		Denver Instrument® model 25 pH/ion meter
AOX	EN 16166:2012, ISO 9562:2004 and EPA Method 1650C.	Thermo TOC 1200 AOX/Total Carbon Analyser
CBO_5	<i>Standard methods for the examination of water and wastewater</i> Method 5210B	WTW Oxitop®-C bottles

CQO	<i>Standard methods for the examination of water and wastewater</i> Method 5220D	Aqualytic® COD photometer
Cor	ISO 7887:2015 @410 nm	pg instruments T80+ UV/VIS spectrometer.
Inibição de crescimento da <i>Lemna minor</i> (teste ecotoxicidade)	teste <i>standard</i> OCDE (teste 221)	Microplacas

Os parâmetros apresentados seguiram na íntegra as normas analíticas, exceto a CBO₅ e a determinação da inibição de crescimento da *Lemna minor*, nos quais se efetuaram ligeiras alterações face ao procedimento *standard*. No caso da CBO₅, por limitações de disponibilidade de equipamento, nem sempre foi possível garantir a análise das amostras dentro do período de conservação adequado ($t \geq 24$ horas). No que respeita à inibição de crescimento da *Lemna minor*, o volume das soluções teste aconselhado pelo protocolo corresponde a pelo menos 100 mL e o fotoperíodo deveria corresponder a 16 horas de luz e 8 horas de escuro. Porém, neste estudo aplicou-se um volume menor de solução teste (10mL) e luz contínua (24 horas). A adaptação do protocolo a volumes reduzidos já foi utilizada noutros estudos, nomeadamente Blinova (2000a,b, 2004), Kaza et al. (2007) e Kolasinska et al. (2010) e possibilita uma utilização mais eficiente do espaço. O fotoperíodo ininterrupto foi instigado por limitações técnicas.

Enquanto que para todas as amostras dos ciclos de experiências foram quantificadas em termos de CQO, CBO₅ e cor, para os testes ecotoxicológicos foram selecionadas apenas cinco amostras para análise: uma amostra de efluente D₀ sem tratamento e quatro amostras de efluente tratado ($t=5$ min), das quais, duas pelo processo de Fenton e duas pelo processo de foto-Fenton. Para ambos os processos as condições operacionais de tratamento analisadas foram os pares $[H_2O_2]=“0”$ e $[Fe^{2+}]=“-1”$ e $[H_2O_2]=“+1”$ e $[Fe^{2+}]=“0”$. Esta escolha pretendeu testar condições de tratamento com resultados distintos em termos de remoção de AOX: uma condição de remoção inferior a 50%, e outra de remoção mais elevada, acima dos 70%, como se mostrará mais à frente no Capítulo 4. De acordo com o Procedimento 221 OCDE, foram testadas diferentes frações (v/v) de efluente

diluídas com um meio de cultura adequado, Steinberg, a saber: 12,5%, 25%, 50%, 75% e 100%. Os efeitos tóxicos foram avaliados de acordo com a alteração do número de frondes (obrigatória) e da massa seca da *L. minor*.

Sucintamente, os métodos aplicados são descritos a seguir.

3.3.2.1 Quantificação do AOX

Para determinar o teor de AOX, numa primeira fase é adicionado, a um volume predefinido da amostra, carvão ativado durante duas horas em constante agitação e meio ácido, o qual é posteriormente filtrado. O filtro e o filtrado são posteriormente queimados num meio rico em oxigénio e aquecido a 1000°C e os halogéneos libertados são então quantificados por titulação coulométrica

3.3.2.2 Quantificação da CQO

Para determinar a CQO, as amostras foram digeridas num meio ácido composto por dicromato de potássio e ácido sulfúrico durante duas horas a uma temperatura de 150°C. Depois de arrefecidas à temperatura ambiente, a CQO das amostras foi quantificada por colorimetria.

3.3.2.3 Quantificação da CBO₅

Para a determinação da CBO₅, as amostras foram ajustadas ao pH e temperatura ótimos dos microorganismos e o rácio recomendado de nutrientes foi adicionado, para então ser inoculada uma semente durante 5 dias num frasco isolado. Posteriormente, a quantidade oxigénio consumida pela semente para degradar os compostos durante esse período é determinada pelo método manométrico.

3.3.2.4 Quantificação da Cor

Para a determinação da cor, foi medida a absorção da luz, por fotometria, a 410 nm das amostras e de soluções - padrão de cor de Platina-Cobalto. As soluções - padrão são então usadas para estabelecer uma reta de referência segundo a qual, por interpolação, é quantificada a intensidade de cor das amostras.

3.3.2.5 Determinação da Inibição do crescimento da *Lemna minor*

Para avaliar o efeito de inibição da *L. minor*, as amostras são diluídas em diferentes frações volumétricas, às quais são expostas frondes de *L. minor* durante um período de 7 dias em condições ótimas de temperatura, pH e fotoperíodo. Neste tempo, são monitorizados parâmetros de crescimento, previamente definidos, de forma a determinar no final do teste o crescimento relativo que ocorreu, que é posteriormente comparado ao crescimento normal das *L. minor* num meio livre de toxicidade (controlo) permitindo, desta forma, a quantificação da inibição do crescimento que as amostras estão a induzir nas *L. minor*.

3.4 Análise estatística

3.4.1 Resultados da aplicação da metodologia de superfície-resposta

Os resultados obtidos da execução das matrizes de experiências definidas pelo método DCCR (para AOX, CQO, CBO₅ e cor) foram analisados com recurso a um *software* de estatística – StatSoft Statistica v 7.0 – que permite determinar de forma expedita o melhor ajuste polinomial (ou outro) a cada conjunto de resultados obtidos. Quatro modelos polinomiais foram ajustados a cada conjunto de dados, de forma a usar aquele que melhor ajustava os resultados em causa: (a) modelo mais simples, considerando os termos que descrevem apenas os efeitos de 1^a ordem (lineares) dos fatores na resposta (Equação 28); (b) modelo que inclui os termos que descrevem os efeitos de 1^a ordem e as interações entre variáveis (Equação 29); (c) modelo que inclui os termos que descrevem os efeitos de 1^a e 2^a ordem (lineares e quadráticos) (Equação 30); e (d) modelo mais completo, descrevendo os efeitos de 1^a e 2^a ordem e as interações entre variáveis (Equação 31). Com esta

abordagem pretendeu-se evitar a inclusão no modelo empírico de termos de regressão que não são importantes na correlação.

$$y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 \quad (28)$$

$$y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{1,2} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{1,3} \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{2,3} \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (29)$$

$$y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_{1,1} \cdot X_1^2 + b_2 \cdot X_2 + b_{2,2} \cdot X_2^2 + b_3 \cdot X_3 + b_{3,3} \cdot X_3^2 \quad (30)$$

$$y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_{1,1} \cdot X_1^2 + b_2 \cdot X_2 + b_{2,2} \cdot X_2^2 + b_3 \cdot X_3 + b_{3,3} \cdot X_3^2 + b_{1,2} \cdot X_1 \cdot X_2 + b_{1,3} \cdot X_1 \cdot X_3 + b_{2,3} \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (31)$$

A seleção do modelo que melhor ajustou os dados foi feita com base nos coeficientes de determinação (R^2 e R^2_{ajustado}), no quadrado médio dos resíduos (QMR) e numa análise de variância (ANOVA). O coeficiente de determinação, R^2 , indica a quantidade de variabilidade dos dados experimentais que o modelo de regressão é capaz de explicar. Neste sentido, pretende maximizar o valor de R^2 . Segundo Torrades, et al. (2011) um ajuste aceitável deve explicar pelo menos 80% da variabilidade dos dados experimentais, ou seja, o R^2 deve ser $\geq 0,8$. Contudo, a verificação do ajuste do modelo não deve limitar-se a este parâmetro porque, regra geral, a maior complexidade do modelo (mais termos na equação) resulta sempre no aumento do R^2 , mesmo quando termos não significativos são adicionados. Neste contexto, a análise deve ser complementada pelo R^2_{ajustado} que avalia a variabilidade explicada pelo modelo, contabilizando também os diferentes graus de complexidade das equações (o número de termos). Tal como para o coeficiente de determinação, o valor do R^2_{ajustado} deve ser o mais elevado possível. O último parâmetro considerado foi QMR, que expressa a variabilidade dos dados experimentais que o modelo não explica, tendo em conta que os diferentes modelos têm diferente número de termos. Desta forma, deve procurar-se minimizar o QMR.

O modelo selecionado deverá, então, ser aquele que apresentar o maior R^2 e $R^2_{ajustado}$, o menor QMR e ter significância estatística (resultado da ANOVA do modelo).

A avaliação da significância estatística na ANOVA é feita pela aplicação dos testes de hipótese F. Estes testes avaliam a hipótese da variância do modelo e de cada termo independente da regressão poder ser igual à variância não explicada pelo modelo (Resíduos) - hipótese nula (H_0). Apenas quando a hipótese nula é rejeitada é que existe significância estatística. O *p-value* representa a probabilidade de H_0 ser verdadeira e é geralmente a forma mais usada para expressar os resultados do teste F: *p-values* inferiores ao nível de significância, neste trabalho 0,05 (nível de confiança de 95%) são estatisticamente significativos e rejeitam H_0 .

Posteriormente, torna-se necessário verificar a adequação do modelo de acordo com os pressupostos da aproximação polinomial e da ANOVA, nomeadamente a normalidade, a independência e a variância constante dos resíduos, para que os resultados sejam confiáveis. Esta foi realizada através de análise gráfica dos resíduos estandardizados.

Depois de selecionado o modelo e avaliada a sua adequação aos resultados experimentais, o efeito das variáveis independentes estudadas – $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e tempo de tratamento – foi representado graficamente (superfície de resposta), de forma a facilitar a interpretação dos resultados no contexto do problema.

3.4.2 Resultados dos testes ecotoxicológicos

Relativamente aos testes ecotoxicológicos, a inibição de crescimento *L.minor* foi determinada por comparação da taxa de crescimento relativo das soluções-teste com a taxa de crescimento relativo do controlo e a validação do procedimento experimental foi verificada pela avaliação do tempo de duplicação (T_d), tal como descrito no protocolo experimental. Posteriormente, um teste de Dunnet (com um nível de confiança de 95%) foi aplicado para avaliar estatisticamente se houve diferenças significativas entre o crescimento da *L.minor* das soluções-teste e do

controle. Sempre que possível, também foi determinada a fração de efluente que provocou a inibição do crescimento a 50% das *L.minor* - E50 - através de uma regressão não-paramétrica.

3.5 Estimativa dos custos operacionais

Os resultados da otimização dos processos Fenton e foto-Fenton mostraram que a mesma remoção de AOX pode ser obtida para mais do que uma combinação das condições de $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e tempo de tratamento. Neste sentido, de forma a apoiar o processo de tomada de decisão, foi conduzida uma análise económica com base nos custos operacionais para apurar as condições de $[H_2O_2]$ e de $[Fe^{2+}]$ mais económicas que, simultaneamente, satisfizessem os objetivos de remoção de AOX. Partindo dos modelos ajustados para descrever a remoção de AOX para $t=5$ min e para t variável, foram determinadas todas as combinações de $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ que permitissem obter uma remoção-alvo de AOX de 20%, 25%, 30% ... até 90% (erro $\pm 0,2\%$). Para cada uma dessas combinações foram determinados os custos operacionais com base nos preços definidos na Tabela 12. E foi selecionada a solução mais barata. A análise aos custos operacionais foi realizada nos valores determinados à escala laboratorial, não tendo sido considerados quaisquer efeitos de “*scale-up*”.

Tabela 12-Tabela de preços considerada na análise dos custos operacionais do tratamento pelos processos de Fenton e foto-Fenton

	Custo €/kg	Custo €/L	Custo €/MW.h
H ₂ O ₂		2	
FeSO ₄ .7H ₂ O	9,6		
Eletricidade			70

Os reagentes considerados para este levantamento foram o H₂O₂ (30% m/v, sol. comercial) e o FeSO₄.7H₂O em *stock* líquido com uma concentração de 250 g/L (limite de solubilidade a T=20 °C), representando exatamente as mesmas condições usadas em laboratório. O custo da eletricidade consumida pela lâmpada UV foi determinado com base num preço de mercado típico deste setor industrial em Portugal. Os preços usados para o cálculo dos custos representam um valor médio das melhores soluções de mercado para aquisição destes reagentes em quantidades de pequena-escala (de modo geral, embalagens até 5 L ou 5 kg)

4 Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo deste trabalho. Nos Subcapítulos 4.1 e 4.2 são apresentados os resultados da otimização dos processos Fenton e foto-Fenton na remoção de AOX, respetivamente, bem como os efeitos colaterais noutros parâmetros de relevo ambiental, nomeadamente na CQO, CBO₅, cor e ecotoxicidade do efluente. No Subcapítulo 4.3 apresenta-se uma análise comparativa dos dois processos de oxidação avançada usados de acordo com a *performance* técnica, focada na remoção de AOX, e no Subcapítulo 4.4 apresenta-se o custo operacional associado às soluções propostas.

4.1 Fenton

4.1.1 Remoção de AOX

4.1.1.1 Duas variáveis independentes: [H₂O₂] e [Fe²⁺]

Para avaliar a influência de [H₂O₂] e de [Fe²⁺] na remoção de AOX quando fixados os valores da temperatura, pH e tempo de tratamento em 60 ± 2°C, 2,3 ± 0,2 e 5 min, respetivamente, foi planeado um ciclo de experiências de acordo com um DCCR de dois fatores. Os ensaios experimentais conduzidos em laboratório e a respetiva remoção de AOX obtida – y – estão representados na Tabela 13.

Tabela 13 - Matriz de experiências do DCCR de 2 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo método de Fenton e a respectiva remoção de AOX obtida experimentalmente e prevista pelo modelo. $C_{AOX, inicial}=124,3$ mg/L; $T=60 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2,3 \pm 0,2$ e 5 min de tempo de tratamento

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis naturais		AOX mg/L	y	\hat{y}	e
	X ₁	X ₂	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM		Remoção de AOX %		
1	-1	-1	57,9	3,2	59,7	52,0	38,9	13,1
2	+1	-1	217,1	3,2	74,9	39,7	43,4	-3,6
3	-1	+1	57,9	13,8	68,1	45,2	41,5	3,7
4	+1	+1	217,1	13,8	22,9	81,6	94,6	-13,0
5	-1,41	0	25,0	8,5	97,2	21,8	33,7	-11,9
6	+1,41	0	250,0	8,5	17,2	86,2	74,4	11,8
7	0	-1,41	137,5	1,0	87,7	29,5	36,1	-6,7
8	0	+1,41	137,5	16	23,9	80,7	74,2	6,6
9	0	0	137,5	8,5	26,4	78,8	74,5	4,3
10	0	0	137,5	8,5	39,9	67,9	74,5	-6,5
11	0	0	137,5	8,5	28,9	76,7	74,5	2,2

Com y , \hat{y} e e correspondendo, respetivamente, à remoção de AOX obtida experimentalmente, à remoção de AOX prevista pelo modelo polinomial (Equação 32) e à diferença residual entre os valores experimentais e os valores previstos.

O desenho experimental adotado incluiu três repetições no ponto central (ensaio 9-11 – Tabela 13) que, para além de possibilitarem a inferência estatística, são indispensáveis para verificar a repetibilidade do procedimento experimental. A remoção de AOX nesses ensaios cifrou-se nos $74,5 \pm 5,8\%$, ou seja, o coeficiente de variação (CV) é de 7,8%, pelo que se considera que o procedimento experimental tem uma repetibilidade aceitável.

A correlação entre a remoção de AOX e as concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺, neste tipo de planeamento experimental, é conseguida pelo ajuste de um modelo de regressão polinomial aos dados experimentais da Tabela 13, pelo método dos mínimos quadrados. A metodologia adotada na seleção do modelo encontra-se descrita no Subcapítulo 3.4.1.

Na Tabela 14 estão representados os valores dos coeficientes de determinação e do QMR, para os diferentes modelos empíricos ajustados aos dados da Tabela 13.

Tabela 14- Parâmetros estatísticos R^2 , $R^2_{ajustado}$ e QMR do ajuste de modelos de regressão polinomial aos resultados das experiências de otimização da remoção de AOX pelo método de Fenton para duas variáveis independentes

Modelo de Regressão	R^2	$R^2_{ajustado}$	QMR
Linear	0,58	0,47	282,56
Linear com interação	0,69	0,56	238,31
Quadrático	0,74	0,57	232,56
Quadrático com interação	0,85	0,70	160,59

Neste caso, o modelo quadrático com contabilização da interação entre variáveis foi o modelo que melhor ajustou os dados experimentais, visto que reuniu a melhor combinação dos parâmetros estatísticos: $R^2= 0,85$, $R^2_{ajustado}= 0,70$ e QMR= 160,59. Em comparação com a literatura, o $R^2 > 0,80$ indica um ajuste aceitável do modelo. Assim, a remoção de AOX da corrente processual D_0 pelo método de Fenton, fica definida pela equação seguinte:

$$\hat{y} = 6,357 + 0,380X_1 - 0,002X_1^2 + 4,414X_2 - 0,344X_2^2 + 0,0288X_1X_2 \quad (32)$$

onde as variáveis X_1 e X_2 correspondem, respectivamente, à concentração de H_2O_2 e de Fe^{2+} (mM) e \hat{y} corresponde à remoção de AOX (%) prevista pelo modelo. Para as condições de H_2O_2 e de Fe^{2+} testadas experimentalmente, as remoções de AOX previstas pelo modelo foram determinadas e estão apresentadas na Tabela 13 – \hat{y} , juntamente com o respectivo desvio relativamente à determinação experimental – e . Ademais, a correlação entre a remoção de AOX prevista pelo modelo de regressão e obtida experimentalmente pode ser consultada graficamente na Figura 11a.

Apesar do modelo escolhido apresentar o melhor ajuste dos dados experimentais, não é implícito que ele seja significativo. Neste contexto, a significância do modelo de regressão foi avaliada com base nos resultados da ANOVA, que estão representados na Tabela 15.

Tabela 15- Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo método de Fenton para duas variáveis independentes.

Fator	SQ	GL	QM	F-Value	p-Value	Significância
Modelo	4562,77	5	912,55	5,68	0,0397	✓
[H₂O₂]	1657,41	1	1657,41	10,32	0,0237	✓
[H₂O₂]²	591,49	1	591,49	3,68	0,1131	
[Fe²⁺]	1447,82	1	1447,82	9,02	0,0300	✓
[Fe²⁺]²	527,38	1	527,38	3,28	0,1297	
[H₂O₂] [Fe²⁺]	• 592,37	1	592,365	3,69	0,1128	
Resíduo	802,97	5	160,59	-	-	
SQ total	5365,74	10		R ² =0,85	R ² _{ajustado} =0,70	

SQ - Soma dos Quadrados, GL - número de Graus de Liberdade, QM - Quadrados Médios.

O *F-value* do modelo de 5,68, superior ao *F-value* estatístico, implica a significância do modelo de regressão com 3,97% de probabilidade de esta inferência não ser verdadeira ($\alpha=0,0397$). Contudo, nem todos os termos do modelo de regressão são significativos. Com *p-values* inferiores a 0,05, apenas se confirma a significância estatística dos termos lineares da concentração de oxidante e da concentração de catalisador. O contributo destes dois termos na resposta, i.e., na remoção de AOX, é expectável que seja igualmente importante dada a semelhança dos *p-value* (*p-value* = 0,0237 e *p-value* = 0,0300, respetivamente). Apesar dos termos quadráticos e do termo da interação não serem estatisticamente significativos, não devem ser desprezados os seus contributos no modelo empírico porque, como verificado na Tabela 14, a eliminação destes termos do modelo de regressão diminuiria os valores dos coeficientes de determinação.

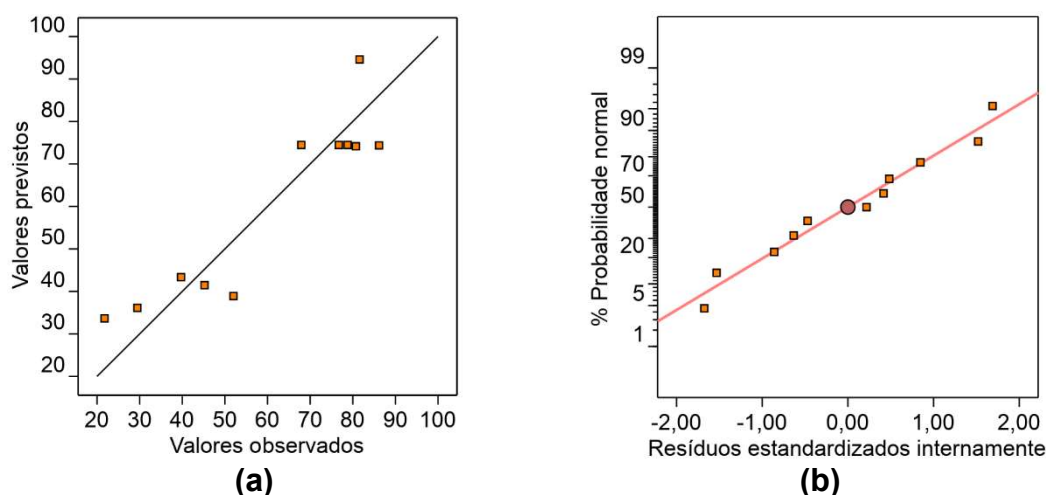
No conjunto, a aproximação polinomial aplicada e a ANOVA assumem como pressupostos que os resíduos do modelo ajustado são independentes, normais, de variância constante e aleatoriamente distribuídos. Neste sentido, avaliar se estes pressupostos do modelo são adequados, é um passo fundamental do estudo. A análise gráfica dos resíduos é a forma mais conhecida para efetuar esta verificação.

A Figura 11b compara os resíduos standardizados experimentais com a reta de distribuição normal que melhor ajustou os resíduos standardizados previstos pelo modelo. A proximidade entre os resíduos standardizados à reta de distribuição normal indica que os erros experimentais foram aleatórios e, por

consequente, valida-se o pressuposto de normalidade dos resíduos (Noshadi, Amin & Parnas, 2012).

A Figura 11c compara a dispersão dos resíduos estandardizados relativamente à ordem dos ensaios. A aleatoriedade dos resíduos, evidente pela ausência de tendências ou padrões, valida o pressuposto da independência dos resíduos. Por outro lado, a Figura 11c também permite verificar a existência de possíveis *outliers*. Com base na literatura, é usado um limite correspondente a 3σ como referência para definir um *outlier* (Noshadi et al., 2012). Como os resíduos estandardizados estão entre $\pm 3\sigma$, não existe aparentemente nenhuma indicação de um potencial erro no modelo ou de um erro experimental.

A Figura 11d compara os resíduos estandardizados relativamente à eficiência de remoção de AOX prevista pelo modelo. Os resíduos estandardizados devem ter uma distribuição aleatória em torno de 0, indicando que a variação das observações originais não está relacionada com o valor da remoção de AOX (Noshadi et al., 2012). Assim, os resíduos devem estar aleatoriamente distribuídos e de variância constante, pelo que, neste estudo, não é possível inferir com clareza a validação deste pressuposto pela Figura 11d.



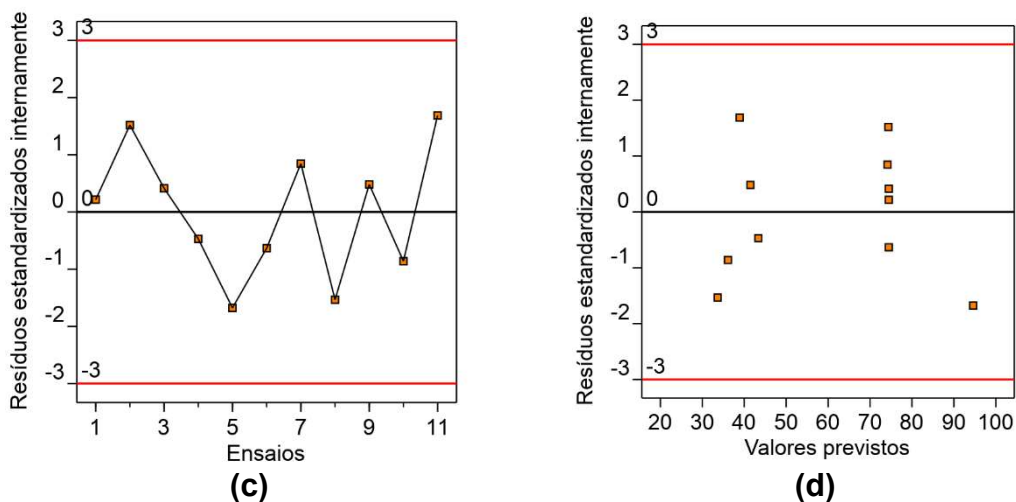


Figura 11 - Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos estandarizados: (a) comparação da eficiência de remoção obtida experimentalmente e prevista pelo modelo; (b) distribuição normal dos resíduos estandarizados; (c) distribuição dos resíduos estandarizados em função dos ensaios; (d) distribuição dos resíduos estandarizados em relação à eficiência de remoção de AOX prevista pelo modelo

A influência de $[H_2O_2]$ e de $[Fe^{2+}]$ na eficiência de remoção de AOX da corrente processual D_0 foi, então, analisada graficamente pela superfície de resposta e pelas curvas de contorno da Figura 12.

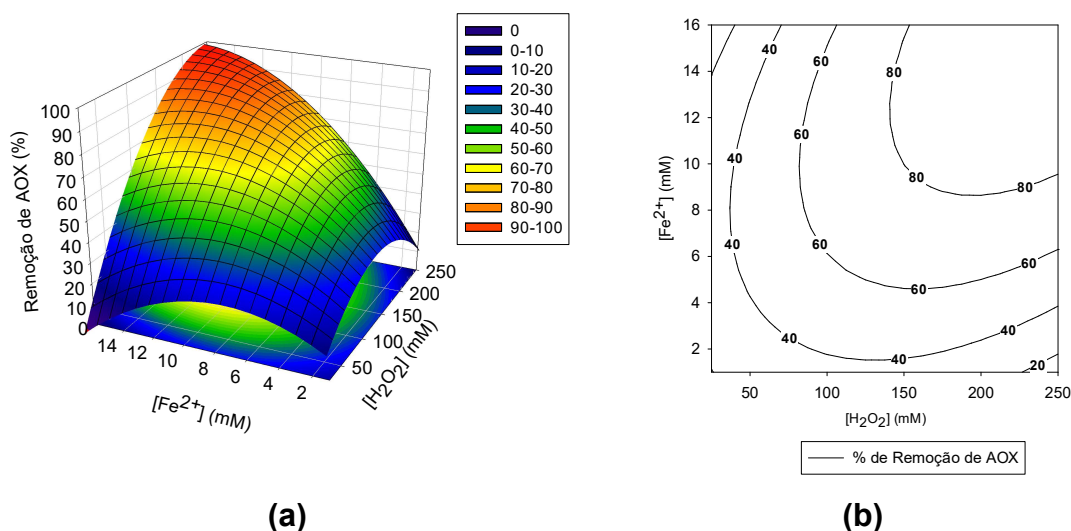


Figura 12 - Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na remoção de AOX da corrente processual D_0 pelo processo de Fenton. Descrita graficamente na (a) superfície de resposta e (b) nas curvas de contorno. $C_{AOX, inicial} = 124,3$ mg/L; $T = 60 \pm 2^\circ C$, $pH = 2,3 \pm 0,2$ e 5 min de tempo de tratamento

A remoção de AOX da corrente processual D_0 pelo processo de Fenton, nas condições testadas, dependeu de forma estatisticamente significativa dos efeitos lineares do oxidante e do catalisador ($p = 0,0237$ e $p = 0,0300$, respectivamente-Tabela 15), relação que fica bem evidenciada na Figura 12, com a remoção de AOX a aumentar praticamente de forma linear com o aumento da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$. Para valores de $[H_2O_2] \geq 150$ mM e $[Fe^{2+}] \geq 9$ mM, a remoção de AOX foi sempre $\geq 80\%$.

De acordo com o modelo de regressão, para valores de $[H_2O_2] = 250$ mM e $[Fe^{2+}] = 16$ mM, a remoção de AOX tende para 90-100%. Contudo, o valor máximo obtido experimentalmente foi 86,2%, para $[H_2O_2] = 250$ mM e $[Fe^{2+}] = 8,5$ mM, pelo que extrapolações acima desse valor devem ser evitadas, visto que não foram validadas experimentalmente. Uma remoção de AOX semelhante foi obtida por Xie et al. (2016), que reportaram uma remoção máxima de 91,8% de um efluente da indústria farmacêutica tratado biologicamente, para $[H_2O_2] = 381$ mM, $[Fe^{2+}] = 19$ mM, $pH = 3,3$ e tempo de tratamento superior a 2h. Neste trabalho, a concentração de oxidante e catalisador necessárias para alcançar um resultado semelhante foi substancialmente inferior, e para apenas 5 minutos de tratamento, mesmo considerando a concentração inicial de AOX bastante idêntica nos dois casos (≈ 124 e 126 mg/L). Estas evidências comprovam a influência das características iniciais do efluente a tratar no resultado obtido, tal como afirmado por Torrades et al. (2003) ou Hermosilla et al. (2015).

Acrescenta-se ainda que não é possível identificar um ponto máximo, ou seja, para as gamas de valores das variáveis independentes estudadas, não foi possível identificar condições operatórias que conduzam ao valor máximo de remoção de AOX da corrente processual D_0 . Todavia, estes resultados permitem identificar quais as condições operatórias mais favoráveis para atingir uma determinada conversão inferior ou igual a 86%.

4.1.1.2 Três variáveis independentes: $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e tempo de tratamento

A matriz das experiências conduzidas em laboratório e a respetiva remoção de AOX obtidas no segundo ciclo de experiências encontram-se descritas na Tabela 16.

Tabela 16- Matriz de experiências do DCCR de 3 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de Fenton e a respetiva remoção de AOX obtida experimentalmente e prevista pelo modelo. $C_{AOX, inicial} = 124,3$ mg/L, $T = 60 \pm 2^\circ C$, $pH = 2,3 \pm 0,2$

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis naturais			AOX mg/L	y	\hat{y}	e
	X_1	X_2	X_3	$[H_2O_2]$ mM	$[Fe^{2+}]$ mM	t min		Remoção de AOX %		
1	-1	-1	-1	70,5	4,0	10,1	38,7	68,9	52,6	16,2
2	+1	-1	-1	204,5	4,0	10,1	31,5	74,7	74,6	0,1
3	-1	+1	-1	70,5	13,0	10,1	41,	67,0	64,7	2,3
4	+1	+1	-1	204,5	13,0	10,1	20,2	83,7	86,6	-2,9
5	-1	-1	+1	70,5	4,0	24,9	37,7	69,7	51,9	17,8
6	+1	-1	+1	204,5	4,0	24,9	25,9	79,1	73,8	5,4
7	-1	+1	+1	70,5	13,0	24,9	45,2	63,6	63,9	-0,3
8	+1	+1	+1	204,5	13,0	24,9	20,5	83,5	85,8	-2,3
9	-1,68	0	0	25,0	8,5	17,5	86,6	30,4	47,5	-17,1
10	+1,68	0	0	250,0	8,5	17,5	14,3	88,5	84,3	4,2
11	0	-1,68	0	137,5	1,0	17,5	87,2	29,9	49,2	-19,3
12	0	+1,68	0	137,5	16,0	17,5	30,3	75,6	69,3	6,3
13	0	0	-1,68	137,5	8,5	5,0	25,0	79,9	84,8	-4,9
14	0	0	+1,68	137,5	8,5	30,0	30,1	75,8	83,5	-7,8
15	0	0	0	137,5	8,5	17,5	27,3	78,0	76,4	1,6
16	0	0	0	137,5	8,5	17,5	27,6	77,8	76,4	1,4
17	0	0	0	137,5	8,5	17,5	30,1	75,8	76,4	-0,6

A consistente remoção de AOX obtida no ponto central do desenho estatístico, ensaios 15-17, evidencia a repetibilidade aceitável do procedimento experimental, com um CV de 1,2%.

A correlação entre a remoção de AOX e as variáveis independentes - $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e tempo de tratamento – foi feita pelo ajuste de um modelo de regressão polinomial aos dados experimentais da Tabela 16, pela mesma lógica adotada

anteriormente. Neste contexto, estão representados na Tabela 17 os valores dos coeficientes de determinação e do QMR, para os diferentes modelos empíricos ajustados aos dados experimentais da Tabela 16.

Tabela 17 - Parâmetros estatísticos R^2 , R^2_{ajustado} e QMR resultantes do ajuste de modelos de regressão polinomial aos dados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo método de Fenton para três variáveis independentes

Modelo de Regressão	R^2	R^2_{ajustado}	QMR
Linear	0,49	0,37	171,42
Linear com interação	0,51	0,21	215,60
Quadrático	0,67	0,47	144,27
Quadrático com interação	0,69	0,28	195,76

O modelo de regressão que melhor ajusta os dados experimentais é o quadrático sem interações, representado pela Equação 33. Neste ciclo de experiências, o ajuste foi menos robusto que no ciclo de experiências anterior e não valida um ajuste aceitável quando comparado ao valor de R^2 aconselhado pela literatura ($\geq 0,8$).

$$\hat{y} = 20,965 + 0,392X_1 - 0,001X_1^2 + 6,517X_2 - 0,304X_2^2 - 1,795X_3 + 0,050X_3^2 \quad (33)$$

X_1 , X_2 e X_3 correspondem à concentração de H_2O_2 e de Fe^{2+} , e ao tempo de tratamento, respectivamente, e \hat{y} corresponde à remoção de AOX prevista pelo modelo de regressão. A eficiência de remoção de AOX prevista pelo modelo para as condições testadas experimentalmente – \hat{y} , encontra-se na Tabela 16, juntamente com o desvio residual que existe, então, entre os valores previstos e os observados – e . Graficamente esta informação pode ser consultada na Figura 13a.

Apesar do modelo só explicar 67% da variabilidade dos dados experimentais, os resultados da ANOVA, que constam na Tabela 18, indicam que o modelo foi estatisticamente significativo. Contudo, torna-se necessário referir que o *p-value*

do modelo ($p\text{-value} = 0,0416$) está próximo do nível de significância adotado ($\alpha = 0,05$).

Tabela 18 - Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo método de Fenton para três variáveis independentes

Fator	SQ	GL	QM	F-Value	p-Value	Significância
Modelo	2920,70	6	486,78	3,43	0,0416	✓
[H₂O₂]	1639,77	1	1639,77	11,37	0,0070	✓
[H₂O₂]²	156,24	1	156,24	1,08	0,3225	
[Fe²⁺]	493,14	1	493,14	3,42	0,0942	
[Fe²⁺]²	416,47	1	416,47	2,89	0,1201	
tempo	2,06	1	2,06	0,01	0,9074	
tempo²	85,21	1	85,21	0,59	0,4599	
Resíduo	1442,68	10	144,27			
SQ total	4363,38	16		R ² =0,67	R ² _{ajustado} =0,47	

SQ - Soma dos Quadrados, GL - número de Graus de Liberdade, QM - Quadrados Médios.

Quando o modelo é avaliado ao nível dos seus termos individuais, verifica-se que o termo linear da concentração de oxidante foi o único termo estatisticamente significativo. O termo linear do catalisador não é significativo, porém com um $p\text{-value}$ relativamente perto do nível de significância estatística ($p\text{-value} = 0,09$), este é o termo do modelo com o segundo maior contributo na resposta. Os termos quadráticos também não foram estatisticamente significativos e, apesar de não terem um contributo tão evidente como o termo linear do catalisador, a eliminação destes termos do modelo de regressão resultaria numa diminuição do ajuste experimental (Tabela 17).

Neste ponto, é possível estabelecer uma relação aparente entre os resultados da ANOVA do ciclo de experiências anterior (Tabela 15) e os resultados da ANOVA deste ciclo de experiências (Tabela 18) com base significância estatística, que sugerem que o aumento do tempo de 5 para 10 minutos reforça a significância estatística do termo linear do oxidante e, em simultâneo, reduz a significância de todos os restantes termos (excluindo o tempo desta comparação uma vez que não foi incluído no ciclo de experiências anterior). Contudo, esta hipótese deve ser avaliada com alguma reserva dada a robustez do modelo ajustado neste ciclo de experiências.

O passo seguinte, consistiu na validação dos pressupostos do modelo com base na análise gráfica dos resíduos da Figura 13 b, c e d. A Figura 13b indica que os resíduos seguem uma distribuição normal, e, portanto, que os erros experimentais foram aleatórios. Da Figura 13c e da Figura 13d, não se pode garantir que o modelo ajustado descreva corretamente o processo em causa uma vez que não é possível validar a independência dos resultados e a variância constante, respetivamente.

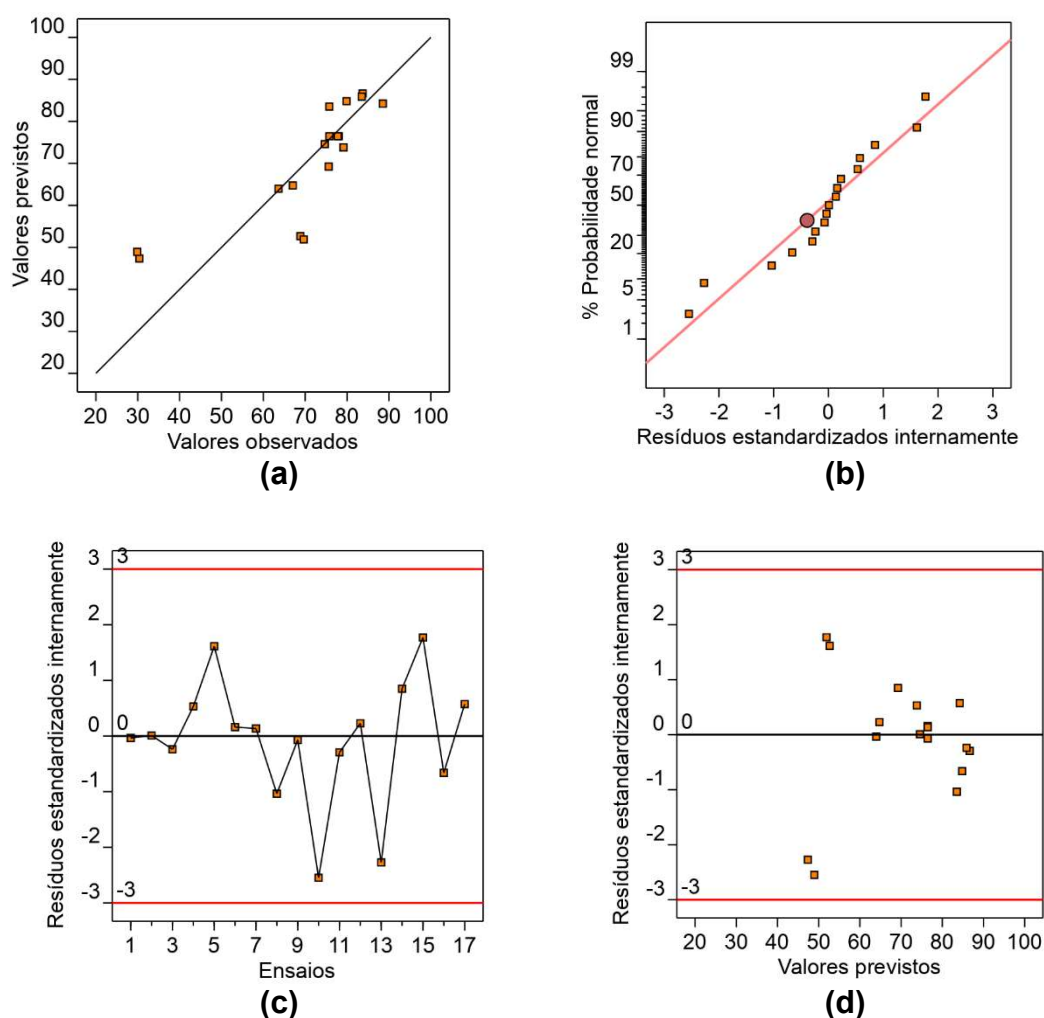
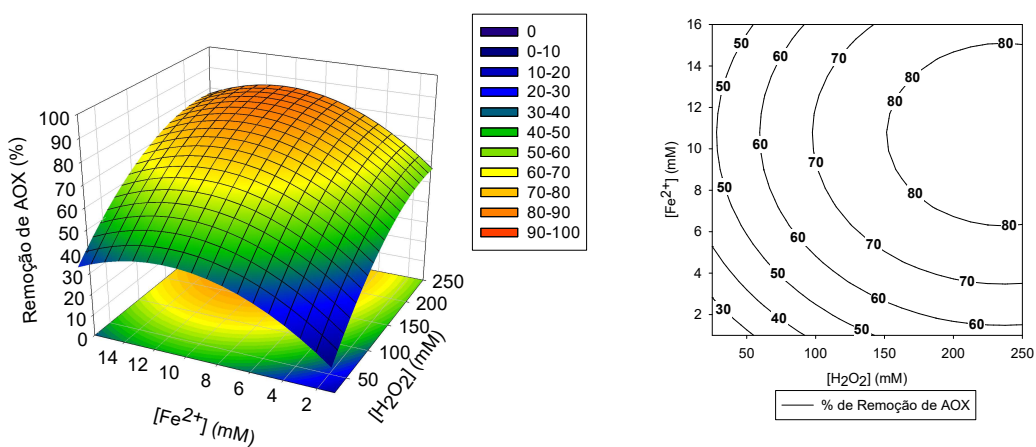


Figura 13 – Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos estandarizados: (a) comparação da eficiência de remoção obtida experimentalmente e prevista pelo modelo; (b) distribuição normal dos resíduos estandarizados; (c) distribuição dos resíduos estandarizados em função dos ensaios; (d) distribuição dos resíduos estandarizados em relação à eficiência de remoção de AOX prevista pelo modelo

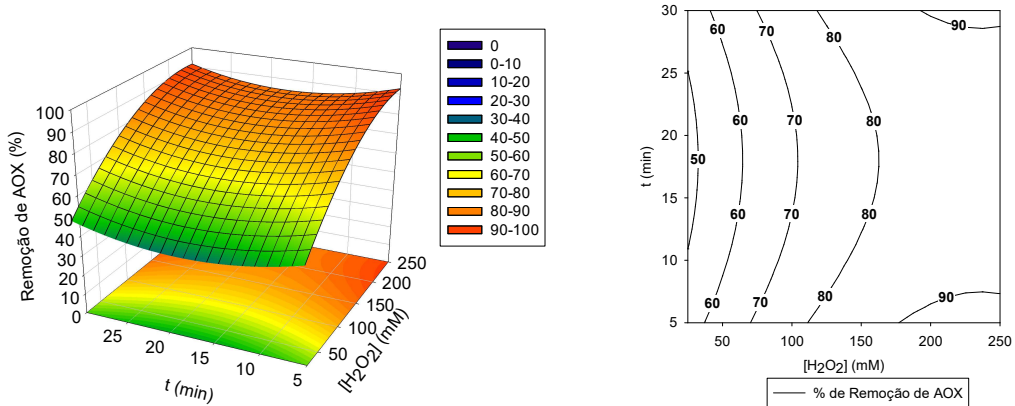
Apesar desta contingência, prossegue-se com a análise da superfície de resposta prevista pelo modelo de regressão ilustrado na Figura 14. Uma vez que se trata de três variáveis independentes, a visualização dos resultados só foi possível através da combinação em pares de variáveis, com fixação da 3ª variável. A 3ª variável foi sempre fixada no valor médio da gama experimental das variáveis (“0”) –centro da região experimental.

t=17,5 min



(a)

[Fe²⁺]=8,5 mM



(b)

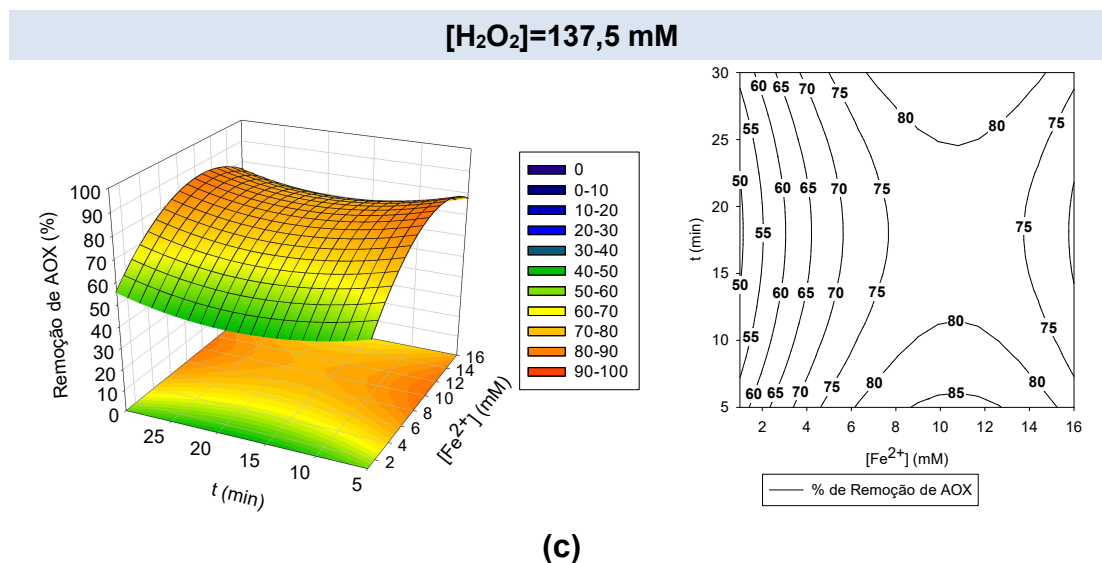


Figura 14- Influência da [H₂O₂], da [Fe²⁺] e do tempo de tratamento na remoção de AOX da corrente D₀ pelo processo de Fenton. Descrita graficamente em pares das variáveis com a fixação (a) do tempo de tratamento em 17,5 min; (b) [Fe²⁺]=8,5 mM e (c) [H₂O₂] em 137,5 mM. C_{AOX, inicial} =124,3 mg/L; T=60 ± 2°C; pH=2,3 ± 0,2

De acordo com a Figura 14, o aumento da concentração de oxidante - H₂O₂ - promoveu um aumento da remoção de AOX Da corrente processual D₀. Porém, o aumento da concentração de catalisador Fe²⁺ favorece a remoção de AOX apenas até [Fe²⁺] \approx 6 - 7 mM; a partir deste valor não se verificaram mais efeitos notórios na remoção de AOX pelo aumento da [Fe²⁺] até 16 mM. O tempo de reação acima de 10 minutos não influenciou a remoção de AOX. Assim, uma faixa de máxima remoção, na ordem dos 80-85%, foi obtida para [H₂O₂] \geq 140 mM, desde que seja assegurada um valor mínimo de [Fe²⁺] na ordem dos 6 - 7 mM. e um tempo de tratamento de 10 min.

Em termos experimentais, a máxima remoção de AOX foi 88,5%, obtida para [H₂O₂]=250 mM, [Fe²⁺]=8,5 mM e t=17,5 min. Este resultado foi semelhante ao obtido por Catalkaya e Kargi (2007) para um efluente da indústria da P&P, após o tratamento biológico, porém para uma concentração inicial de AOX muito baixo (1,94 mg.L⁻¹). Estes autores obtiveram uma remoção de AOX idêntica (89%) usando concentrações inferiores às deste trabalho: [H₂O₂] = 50 mM e [Fe²⁺] = 2,5. Ademais, o rácio molar: [H₂O₂]/[Fe²⁺] obtido neste estudo (30) enquadra-se dentro do rácio molar ótimo indicado na literatura (20-40), porém na degradação

de outros substratos (Casero, Sicilia, Rubio & Pérez-Bendito.,1997; Qurech & Kim, 2006).

A [H₂O₂] foi a única variável estatisticamente significativa da qual a remoção de AOX da corrente processual D₀ dependeu ($p=0,0070$ - Tabela 18), o que significa que, fornecendo um mínimo indispensável de catalisador Fe²⁺, o processo pode ser controlado exclusivamente através da concentração de oxidante. Kang e Hwang (2000) e Babuponnusami e Muthukumar (2014) obtiveram conclusões semelhantes na degradação de outros substratos pelo processo de Fenton.

Comparando as superfícies de resposta obtidas neste ciclo de experiências com a do ciclo de experiências anterior, verifica-se que é possível atingir igual valor de remoção de AOX com 5 min ou 10 min de tratamento, sendo que neste último caso tal consegue-se à custa de menores concentrações de químicos, particularmente notório para baixas remoção de AOX ($\leq 50\%$) (Figura 12 vs Figura 14).

4.1.2 Outros parâmetros de relevância ambiental

Apesar do foco deste trabalho ser a remoção de AOX, o radical hidroxilo é um agente oxidante forte e não seletivo. Assim, com este POA, outros parâmetros indicadores de carga poluente poderão ser reduzidos no decorrer da aplicação do processo de Fenton. No presente trabalho avaliou-se o efeito do tratamento nos parâmetros de carga orgânica: CQO e CBO₅, e também na cor. Os resultados são apresentados neste subcapítulo, de forma simplificada, e foram analisados segundo a mesma metodologia usada na análise da remoção de AOX, i.e., pelo ajuste de um modelo polinomial aos resultados experimentais e a ANOVA para tentar estabelecer quais as variáveis operatórias que exerceram efeitos significativos sobre a resposta estudada. Ressalva-se, todavia, que o objetivo deste trabalho não foi a otimização das condições operatórias com vista a maximizar a remoção destes três parâmetros de qualidade da água.

4.1.2.1 Carência química de oxigênio - CQO

O efeito na CQO decorrente da aplicação do processo de Fenton foi quantificado, conforme descrito na Tabela 11 para todos os ensaios dos ciclos de experiências anteriores (Tabela 13; Tabela 16).

A redução de CQO em função das duas variáveis independentes, expressa em porcentagem, foi descrita pela Equação 34 ($R^2=0,48$), que está graficamente representada na Figura 15. Informações mais detalhadas sobre a aproximação polinomial e a ANOVA são apresentadas no Anexo A.

$$\hat{y} = 39,3516 + 0,0858X_1 - 0,0003X_1^2 - 2,7485X_2 + 0,1837X_2^2 \quad (34)$$

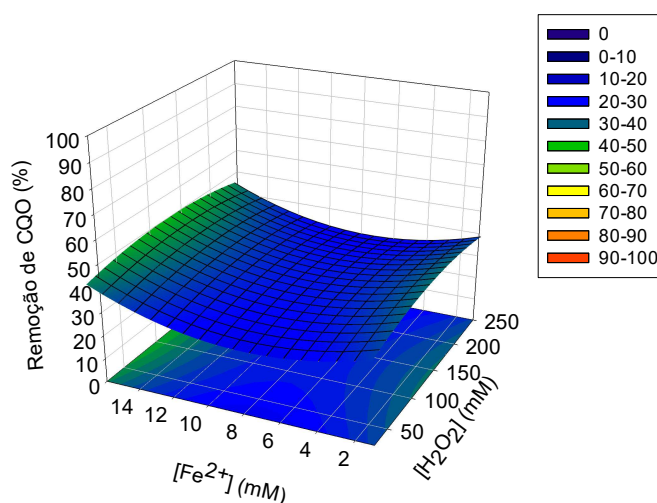


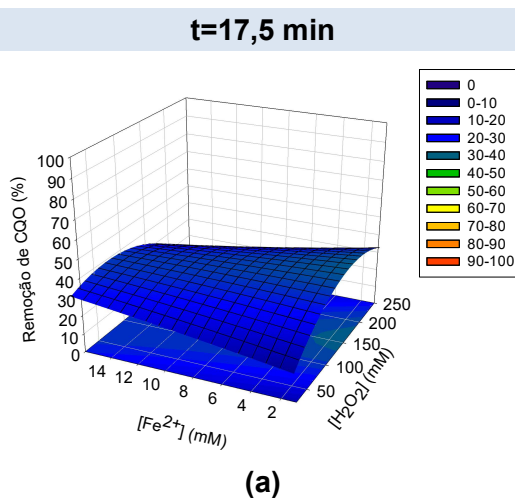
Figura 15- Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na remoção de CQO da corrente processual D_0 pelo processo de Fenton. $C_{CQO, \text{ inicial}}=4162 \text{ mg/L}$; $T=60 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{pH}=2,3 \pm 0,2$; tempo de reação de 5 min

Como pode ser observado pela Figura 15, para um tempo de tratamento de 5 minutos, a redução de CQO foi praticamente independente das condições operatórias de $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$, tal como é corroborado pela ANOVA ($p\text{-value}$ sempre $\geq 0,05$), sendo expectável uma remoção de CQO na ordem dos 35% (\pm

5%) para qualquer uma das combinações de $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ estudadas. A remoção mais elevada de CQO obtida experimentalmente foi 46,8%, para $[H_2O_2]=137,5$ mM e $[Fe^{2+}]=16$ mM, correspondendo a uma remoção de AOX de 80,7%. Por outro lado, o valor mínimo de remoção de CQO (25,4%) para $[H_2O_2]=250$ mM e $[Fe^{2+}]=8,5$ mM (correspondente a uma remoção de AOX=86,2%)

A redução de CQO em função das três variáveis independentes, expressa em percentagem, pode ser descrita pela Equação 35 ($R^2=0,78$), que está representada graficamente na Figura 16. Informações mais detalhadas sobre a aproximação polinomial e a ANOVA são apresentadas no Anexo B.

$$\hat{y} = 34,6026 + 0,2568X_1 - 0,0010X_1^2 + 1,2713X_2 - 0,0092X_2^2 - 1,8532X_3 + 0,0368X_3^2 - 0,0105X_1X_2 + 0,0047X_1X_3 - 0,0027X_2X_3 \quad (35)$$



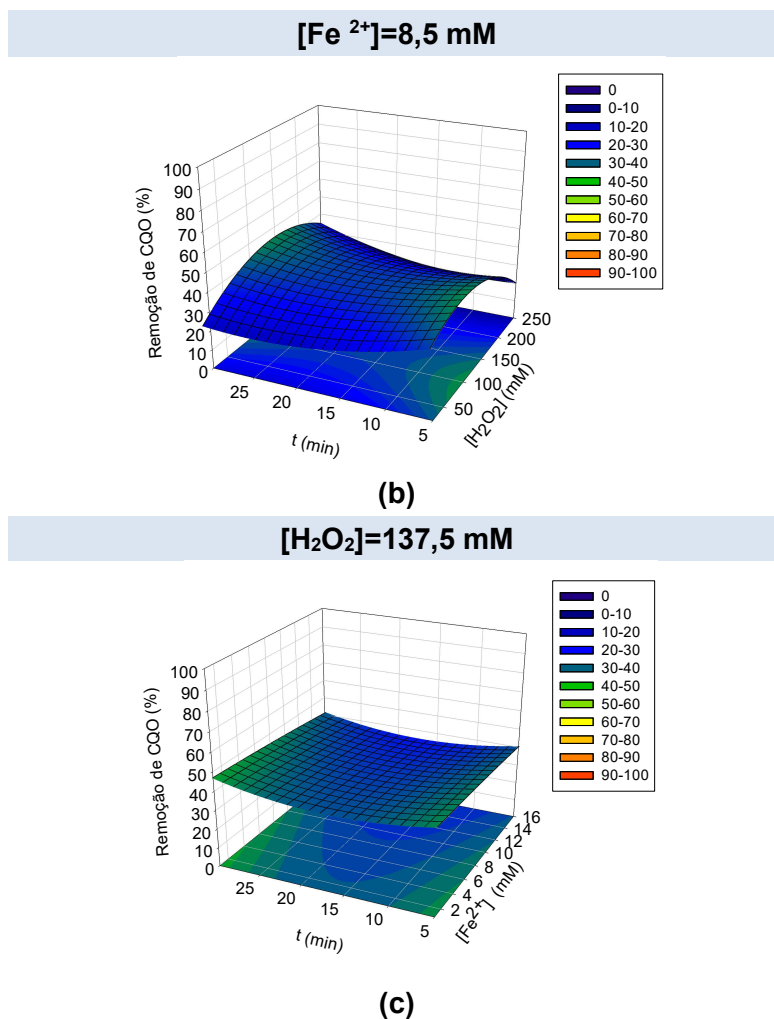


Figura 16- Influência da [H₂O₂], da [Fe²⁺] e do tempo de tratamento na remoção de CQO da corrente D₀ pelo processo de Fenton. Descrita graficamente em pares das variáveis com a fixação (a) do tempo de tratamento em 17,5 min; (b) [Fe²⁺]=8,5 mM e (c) [H₂O₂] em 137,5 mM. C_{CQO, inicial}=4162 mg/L; T=60 ± 2°C; pH=2,3 ± 0,2

Quando o tratamento aumentou para um mínimo de 10 minutos, a redução de CQO passou a ser influenciada pela [H₂O₂] de forma quadrática (p=0,017). A máxima redução prevista de CQO foi de 35% (± 5%), para [H₂O₂] entre 70-150 mM independentemente de [Fe²⁺], o que se traduz em 0,66 a 1,42 g H₂O₂/ g CQO_{inicial}, e corresponde a uma remoção de AOX no intervalo 40-85%. Estes resultados corroboram as observações de Van Aken et al. (2013) que registraram uma remoção ótima de CQO de um efluente da indústria gráfica usando 0,2-2,0 g H₂O₂/ g CQO_{inicial}. O aumento do tempo de tratamento acima de 10 minutos não pareceu contribuir para aumentar a redução de CQO.

O aspecto mais importante a salientar é que qualquer condição operatória dentro da gama experimental estudada contribuiu para a remoção complementar de CQO. Este é um aspecto muito positivo, uma vez que qualquer uma das soluções adotadas para remover AOX pelo método de Fenton potencia também uma redução de CQO, que é igualmente um parâmetro de relevo ambiental regulamentado.

4.1.2.2 Carência bioquímica do oxigénio - CBO₅

Devido a um problema operacional que ocorreu durante o período de execução das experiências de Fenton, as amostras recolhidas para determinação da CBO₅ no efluente tratado degradaram-se consideravelmente no período que mediou entre a sua recolha e a análise. Tal facto impossibilitou a determinação deste parâmetro de avaliação da qualidade ambiental da corrente processual D₀ tratada pelo processo de Fenton.

4.1.2.3 Cor

O efeito do processo de Fenton na cor do efluente tratado também foi avaliado neste trabalho. Os resultados estão expressos em intensidade de cor (Pt-Co), e não em remoção (%), tendo em conta a ocorrência de um agravamento da cor em diversas condições operatórias testadas. A Figura 17 e a Figura 18 ilustram as superfícies de resposta obtidas pelo ajuste polinomial dos resultados experimentais a uma equação de segunda ordem com interações para o ciclo de duas e três variáveis independentes, respetivamente. A cor da corrente processual D₀ registada antes da aplicação do processo de Fenton foi 1288,2 Pt-Co. Por questões técnicas, a análise dos resultados relativos a este parâmetro ambiental assentou numa base mais qualitativa dada a impossibilidade de proceder à inferência estatística (Anexo C; Anexo D).

Apesar de existirem algumas diferenças nas superfícies de resposta para $t=5$ min e $t \geq 10$ min, de uma forma genérica os resultados apresentaram tendências semelhantes. Os valores mais altos de cor foram registados para valores mais altos de $[\text{Fe}^{2+}]$ (a tender para 16 mM) e valores mais baixos de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (a tender para 50 mM). Em sentido contrário, à medida que a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ aumenta e a quantidade de $[\text{Fe}^{2+}]$ diminui, a cor do efluente tratado também decresce, o que prova que , a $[\text{Fe}^{2+}]$ e a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ afetam de forma antagónica a cor do efluente tratado. Uma tendência semelhante também foi observada por Catalkaya, & Kargi, (2007).

Enquadrando estas observações na otimização da remoção de AOX, verifica-se que a região experimental que maximiza a remoção de AOX, não promove no geral um aumento da cor do efluente e que ocorre, em alguns casos, redução de cor. Experimentalmente, a máxima remoção de cor foi obtida para $[\text{H}_2\text{O}_2]=137,5$ mM e $[\text{Fe}^{2+}]=1$ mM, em ambos os ciclos de experiências, correspondente a 60% para um $t=5$ min e a 72% para $t =17,5$ min. Contudo, apesar da cor poder ser reduzida até 70% do seu valor inicial, este resultado é inferior aos obtidos na literatura (85-90%) para outros efluentes industriais (Pérez., 2002; Catalkaya & Kargi, 2007).

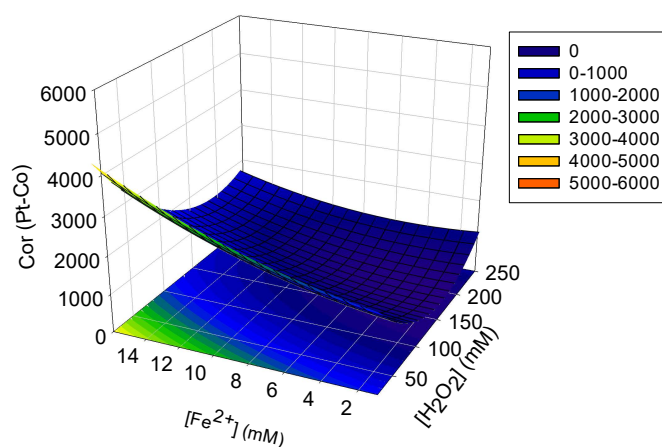


Figura 17- Influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e da $[\text{Fe}^{2+}]$ na cor da corrente D_0 pelo processo de Fenton. $\text{Cor}_{\text{inicial}} = 1288,2$ Pt-Co; $T=60 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{pH}=2,3 \pm 0,2$; tempo de tratamento de 5 min

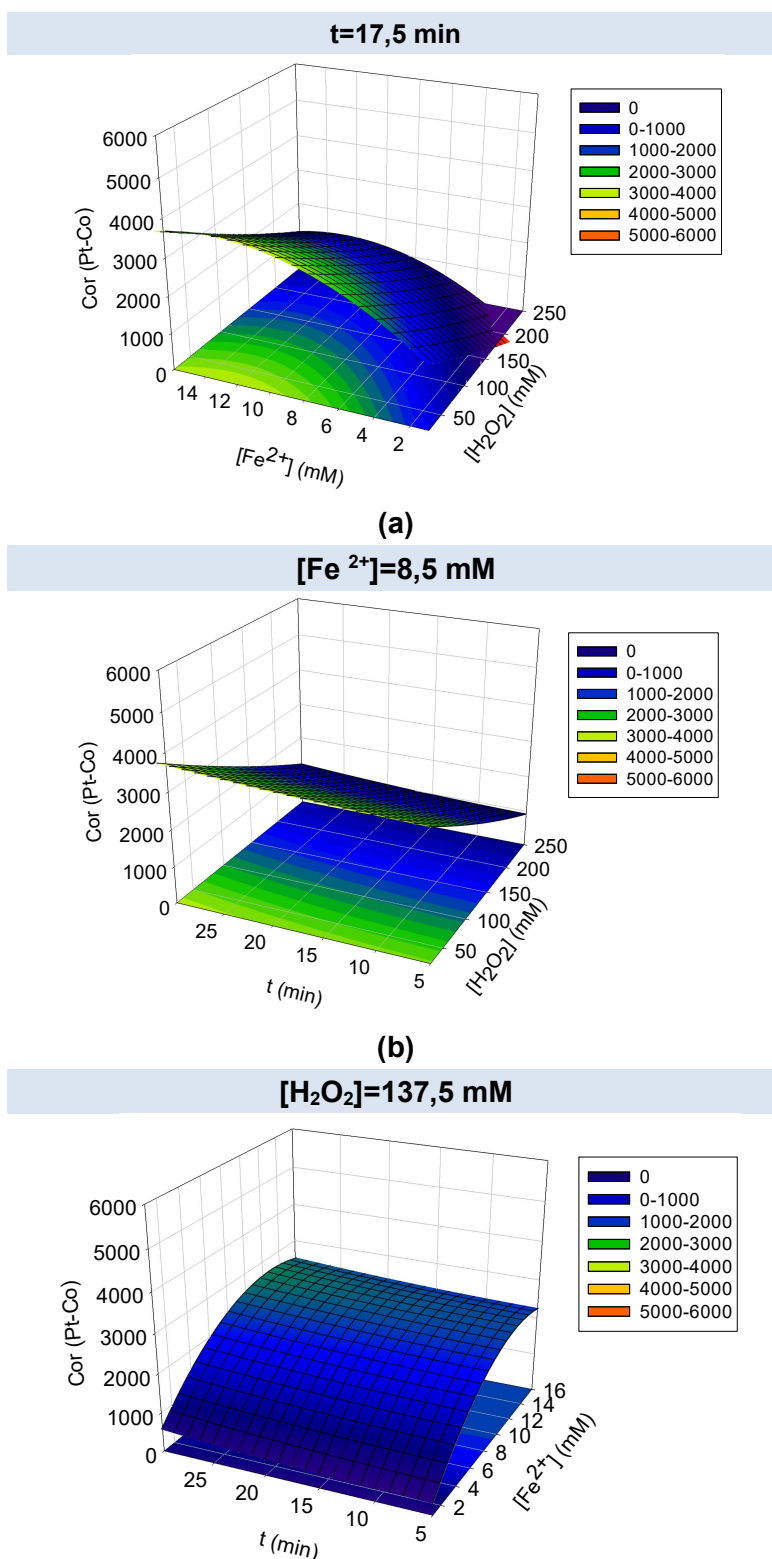


Figura 18- Influência da $[H_2O_2]$, da $[Fe^{2+}]$ e do tempo de tratamento na cor da corrente D_0 pelo processo de Fenton. Descrita graficamente em pares das variáveis com a fixação (a) do tempo de tratamento em 17,5 min; (b) $[Fe^{2+}]=8,5$ mM e (c) $[H_2O_2]$ em 137,5 mM. $Cor_{inicial} = 1288,2$ Pt-Co; $T=60 \pm 2^\circ C$; $pH=2,3 \pm 0,2$

4.1.2.4 Ecotoxicidade

A fim de avaliar uma possível influência do tratamento de Fenton sobre a toxicidade da corrente processual D_0 tratada, foi conduzido um estudo ecotoxicológico preliminar com base na inibição do crescimento da espécie *Lemna minor*. Por uma questão de gestão de recursos, os testes ecotoxicológicos só foram aplicados a dois dos ensaios da matriz de experiências, nomeadamente ao efluente tratado com $[H_2O_2]=137,5$ mM, $[Fe^{2+}]=1$ mM e $t=5$ min e ao efluente tratado com $[H_2O_2]=250$ mM, $[Fe^{2+}]=8,5$ mM e $t=5$ min, que corresponderam a uma remoção de AOX de $\approx 30\%$ e $\approx 86\%$, respetivamente (Tabela 13). Estes dois pontos foram selecionados dentro dos interesses do projeto de co-promoção com o objetivo de verificar se as condições operacionais que promoveram a máxima e a mínima remoção de AOX (com relevância para o caso de estudo real) tinham alguma influência na toxicidade do efluente tratado. É importante referir que esta decisão foi tomada com base na procura de uma condição experimental que produzisse uma remoção de AOX mais baixa (abaixo de 50%) e outra condição que produzisse remoção mais elevada (superior a 70%). A ecotoxicidade do efluente bruto também foi avaliada para efeitos de comparação com o efluente tratado.

Para cada uma destas amostras, o efluente foi testado em diferentes frações (0%, 12,5%, 25%, 50%, 75% e 100% (v/v)), às quais foram expostas 9 frondes (denominação habitual no meio científico para as folhas desta espécie vegetal) de *L.minor*, durante sete dias. No início e no final de cada ensaio foram registados o número de frondes e a massa seca da *L.minor* de forma a determinar a taxa de crescimento relativa, com base em ambos os parâmetros. A taxa de crescimento relativa obtida nos ensaios de controlo (100% meio de cultura ótimo) foi usada como referência para determinar os efeitos de inibição das taxas de crescimento quando o efluente está presente em frações superiores (12,5%, 25%, 50%, 75% e 100%). A Figura 19 ilustra a inibição da taxa relativa de crescimento do número de frondes e a Figura 20 representa a inibição da taxa relativa de crescimento em termos de massa seca. Contudo, os resultados

devem ser interpretados com alguma reserva uma vez que o procedimento experimental não foi validado: o tempo de duplicação do número de frondes - T_d - no controlo deveria ser inferior a 2,5 dias, o que não se verificou neste trabalho: $T_d = 4$ dias.

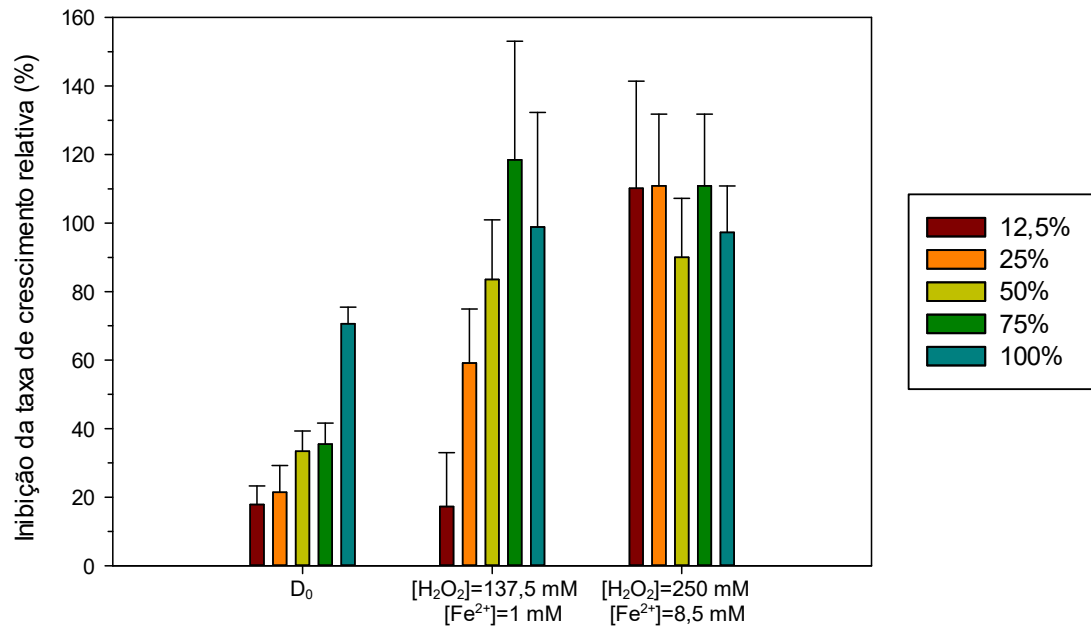


Figura 20 Figura 19 - Inibição da taxa de crescimento relativa do número de frondes.

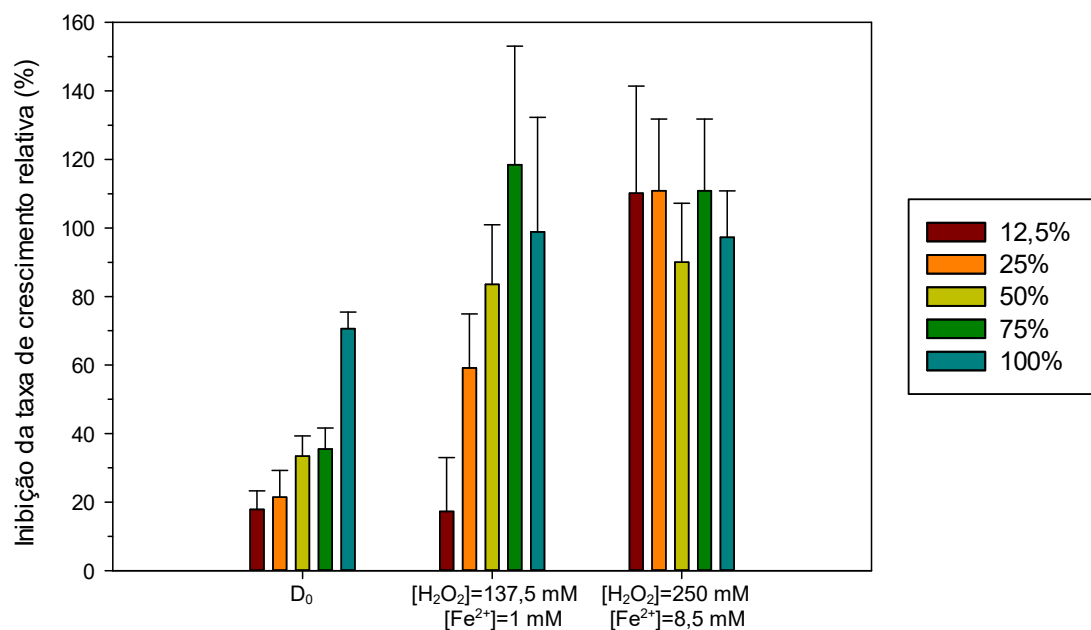


Figura 20 - Inibição da taxa de crescimento relativa da massa seca.

Na Figura 19 verifica-se que o efluente bruto (100%) provoca a inibição total de crescimento de frondes. Contudo, quando em concentrações mais baixas, nomeadamente 25% e 12,5%, o efluente deixa de ser tão nocivo sobre o desenvolvimento de frondes, provocando uma inibição de $\approx 60\%$ e $\approx 20\%$, respetivamente. Esta tendência também foi observada para o efluente tratado com $[\text{H}_2\text{O}_2]=137,5 \text{ mM}$ e $[\text{Fe}^{2+}]=1 \text{ mM}$, porém baixas frações de efluente (25% e 12,5%) revelaram maior inibição ($\approx 80\%$ e $\approx 60\%$ inibição, respetivamente) que o próprio efluente bruto. Para qualquer fração de efluente tratado com $[\text{H}_2\text{O}_2]=250 \text{ mM}$ e $[\text{Fe}^{2+}]=8,5 \text{ mM}$, a inibição do número de frondes foi total. Em termos estatísticos, o teste de Dunnet (nível de confiança de 95%) sugere que o crescimento da *L.minor* no controlo foi estatisticamente diferente ao crescimento da *L.minor* na presença de efluente, independentemente da fração volumétrica considerada (12,5% -100%), ou seja, a corrente processual D₀ para frações volumétricas $\geq 12,5\%$ provoca sempre um efeito inibidor sobre o normal crescimento da *L.minor*.

Quando avaliado em termos de massa seca, os resultados seguem uma tendência semelhante à dos resultados apresentados para o número de frondes, com a corrente processual D₀ a provocar o menor efeito de inibição, seguido do efluente tratado com $[\text{H}_2\text{O}_2]=137,5 \text{ mM}$ e $[\text{Fe}^{2+}]=1 \text{ mM}$ e do efluente tratado com $[\text{H}_2\text{O}_2]=250 \text{ mM}$ e $[\text{Fe}^{2+}]=8,5 \text{ mM}$, porém no geral o crescimento da massa seca não foi tão afetado como o crescimento de frondes. Apesar do evidente efeito de inibição inferior que o efluente exerce sobre o crescimento da massa seca da *L.minor*, todas as frações de efluente testadas provocaram um efeito inibidor estatisticamente significativo sobre a massa seca das *L.minor* (teste de Dunnet).

Uma comparação mais simplificada pode ser feita comparando os valores de EC₅₀, que representa a concentração de efluente que provoca a inibição do crescimento a 50% das *L.minor*. Contudo, a determinação deste parâmetro foca-se numa análise de regressão não-paramétrica, pelo que apenas pode ser aplicado às amostras que apresentaram, de acordo com as frações testadas, uma gama de inibição de crescimento que incluía os 50%, de forma a evitar extrapolações. Na Tabela 19 são apresentados os valores de E₅₀ para as amostras consideradas neste estudo. A vermelho assinalam-se as amostras

para as quais todas as frações resultaram numa inibição de crescimento superior a 50%, implicando que a fração de efluente correspondente ao EC50 seja inferior à menor fração testada (12,5%).

Tabela 19- EC50 para as amostras consideradas no estudo

Amostras	EC50 Número de frondes	EC50 Massa seca
Corrente processual D ₀	24,5%	81,2%
Efluente tratado com [H ₂ O ₂]=137,5 mM e [Fe ²⁺]=1 mM	<12,5%	22,5%
Efluente tratado com [H ₂ O ₂]=250 mM e [Fe ²⁺]=8,5 mM	<12,5%	< 12,5%

Os resultados sugerem que a maior quantidade de reagentes químicos ([H₂O₂] e [Fe²⁺]) aplicada durante o tratamento de Fenton, tem potencialmente um efeito indutor de toxicidade no efluente tratado ou que a maior degradação dos compostos, promovida pela maior quantidade de reagentes químicos, resultar em compostos com propriedades mais tóxicas. Desta forma, deveriam ser feitos estudos mais aprofundados neste campo de trabalho para clarificar qual é a causa em questão.

4.2 foto-Fenton

A otimização do processo de foto-Fenton para remoção de AOX seguiu a mesma metodologia aplicada para otimização do processo de Fenton, i.e., realizou-se um primeiro ciclo de experiências com duas variáveis independentes - [H₂O₂] e [Fe²⁺], seguido de um segundo ciclo de experiências em que se adicionou mais uma variável independente ao estudo, nomeadamente o tempo de tratamento. As gamas operatórias de [H₂O₂], [Fe²⁺] e t foram ligeiramente diferentes das estudadas no processo de otimização do Fenton e estão descritas na Tabela 9 e na Tabela 10. Os efeitos complementares promovidos pelo processo de foto-Fenton na CQO, CBO₅ e cor da corrente processual D₀ foram igualmente avaliados.

4.2.1 Remoção de AOX

4.2.1.1 Duas variáveis independentes: $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$

Tal como para o processo de Fenton, o primeiro ciclo de experiências aplicado ao processo foto-Fenton, focou-se na avaliação da influência das concentrações de oxidante e catalisador para o tempo, temperatura e pH fixos de 5 min, $60 \pm 2^\circ C$ e $2,3 \pm 0,2$, respetivamente. O planeamento experimental deste ciclo de experiências pode ser consultado na Tabela 20, na qual consta também a respetiva eficiência de remoção de AOX obtida.

Tabela 20- Matriz de experiências do DCCR de 2 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton, e remoção de AOX experimental e prevista pelo modelo de regressão. $C_{AOX, inicial} = 110 \text{ mg/L}$; $T = 60 \pm 2^\circ C$, $pH = 2,3 \pm 0,2$, $t = 5 \text{ min}$; irradiância = 197 W.m^{-2} .

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis naturais		AOX mg/L	y	\hat{y}	e
	X ₁	X ₂	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM		Remoção de AOX %		
0	-	-	-	-	110,0	-	-	-
1	-1	-1	79,3	4,1	30,7	72,1	65,6	6,5
2	1	-1	220,7	4,1	13,6	87,7	88,5	-0,8
3	-1	1	79,3	13,9	29,8	72,9	66,7	6,2
4	1	1	220,7	13,9	15,8	85,7	89,6	-3,9
5	-1,41	0	50,0	9,0	60,3	45,1	53,3	-8,2
6	+1,41	0	250,0	9,0	11,2	89,8	85,6	4,2
7	0	-1,41	150	2,0	19,9	81,9	85,0	-3,1
8	0	+1,41	150	16,0	15,6	85,8	86,6	-0,8
9	0	0	150	9,0	15,6	85,8	84,5	1,3
10	0	0	150	9,0	18,9	82,8	84,5	-1,7
11	0	0	150	9,0	16,7	84,9	84,5	0,4

A remoção de AOX obtida para os ensaios conduzidos no ponto central do desenho experimental, ensaios 9 - 11, apresenta um coeficiente de variação de 1,3 %, indicando a repetibilidade aceitável do procedimento experimental.

Os dados experimentais da Tabela 20 foram, então, aproximados a um modelo. A seleção do modelo foi efetuada de acordo com os valores dos coeficientes de

determinação e do QMR dos diferentes modelos empíricos, que ficam explícitos na Tabela 21.

Tabela 21- Parâmetros estatísticos R^2 , $R^2_{ajustado}$ e QMR resultantes do ajuste de modelos de regressão polinomial aos dados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton para duas variáveis independentes

Modelo de Regressão	R^2	$R^2_{ajustado}$	QMR
Linear	0,65	0,56	70,74
Linear com interação	0,65	0,50	80,57
Quadrático	0,88	0,80	32,42
Quadrático com interação	0,88	0,76	38,52

Com o maior R^2 e $R^2_{ajustado}$ e o menor QMR, o modelo quadrático foi o que melhor ajustou os dados experimentais e fica descrito pela Equação 36. O $R^2 = 0,88$, explica 88% da variabilidade dos dados experimentais que, em comparação com a literatura ($\geq 80\%$), indica um ajuste aceitável.

$$\hat{y} = 27,4366 + 0,61405X_1 - 0,0015X_1^2 - 0,3558X_2 + 0,02600X_2^2 \quad (36)$$

A eficiência de remoção prevista pelo modelo - \hat{y} - está representada na Tabela 20 para as condições testadas experimentalmente e foi comparada à eficiência experimental - e . A boa concordância entre os valores experimentais e os valores previstos fica bem evidenciada graficamente pela Figura 21a.

Para além de ajustável, um bom modelo também tem de ser estatisticamente significativo. Neste sentido os resultados da ANOVA do modelo de regressão selecionado são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22- Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton com duas variáveis independentes

Fator	SQ	GL	QM	F-Value	p-Value	Significância
Modelo	1420,22	4	355,06	10,97	0,0064	✓
[H ₂ O ₂]	1046,41	1	1046,41	32,27	0,001282	✓

[H₂O₂]²	319,90	1	319,90	9,87	0,020041	✓
[Fe²⁺]	2,42	1	2,42	0,07	0,793894	
[Fe²⁺]²	2,26	1	2,26	0,07	0,800456	
Resíduo	194,54	6	32,42			
SQ total	1614,76	10		R ² =0,88	R ² _{ajustado} =0,80	

O *F-value* = 10,97 do modelo de regressão, implica a sua significância estatística. Com nível de confiança superior a 99%, o modelo selecionado indica ser bastante robusto. Com um *p-value* = 0,0013 e *p-value* = 0,0200, os termos lineares e quadráticos de [H₂O₂] foram os únicos estatisticamente significativos, com ênfase para o maior contributo do efeito linear. Os efeitos de [Fe²⁺] não foram significativos na resposta. De facto, existe ≈80% de probabilidade destes termos não influenciarem a remoção de AOX (*p-value* ≈0,8). Contudo, estes termos não podem ser simplesmente excluídos sem considerar que na ausência do catalisador não ocorre reação de Fenton, mas sim estaríamos perante outro processo de oxidação avançada: H₂O₂/UV, geralmente menos eficaz. Assim, uma quantidade mínima de [Fe²⁺] deve ser sempre assegurada no processo de foto-Fenton.

Para validar a adequação do modelo, foi realizada uma análise aos resíduos. A Figura 21b valida a normalidade dos resíduos. Porém, não é possível assegurar claramente a independência e variância constante e aleatoriamente distribuída dos resíduos pelas Figuras 21c e 21d, respetivamente.

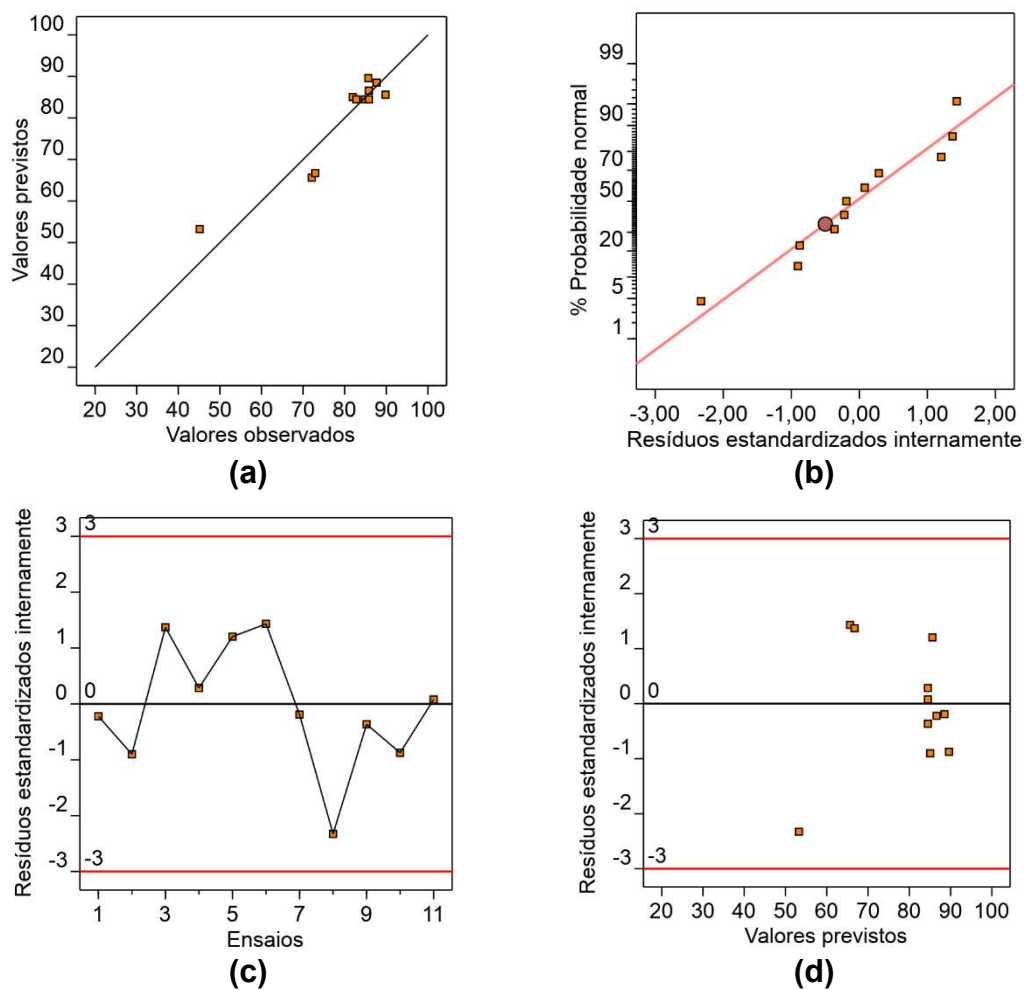


Figura 21 - Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos estandarizados: (a) comparação da eficiência de remoção obtida experimentalmente e prevista pelo modelo; (b) distribuição normal dos resíduos estandarizados; (c) distribuição dos resíduos estandarizados em função dos ensaios; (d) distribuição dos resíduos estandarizados em relação à eficiência de remoção de AOX prevista pelo modelo

A ilustração gráfica da influência das concentrações de oxidante e catalisador sobre a remoção de AOX para o tempo fixo de 5 minutos, encontra-se na Figura 22.

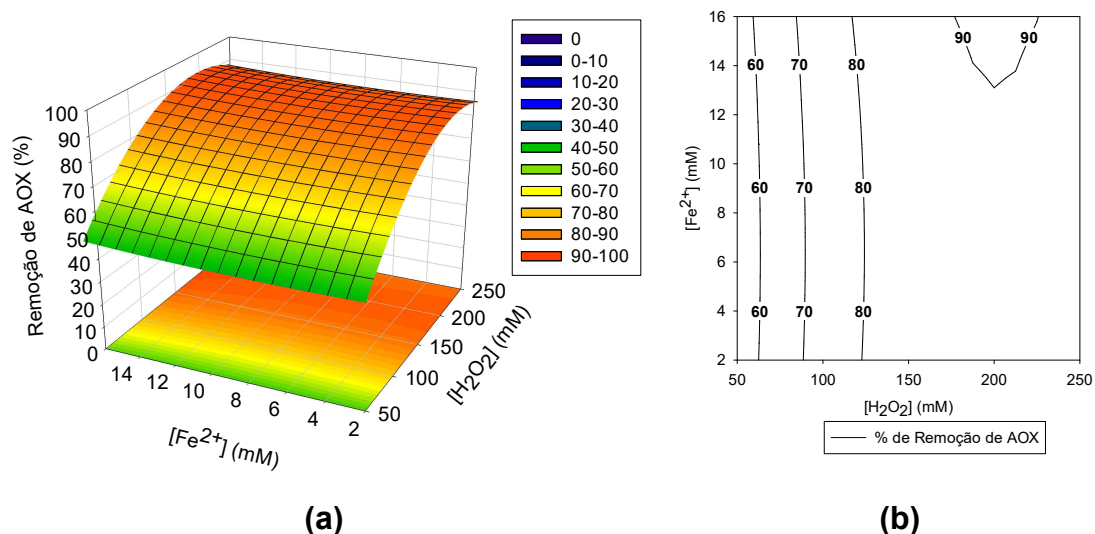


Figura 22- Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na remoção de AOX da corrente D_0 pelo processo de foto-Fenton. Descrita graficamente na (a) superfície de resposta e (b) nas curvas de contornos. $C_{AOX, \text{ inicial}} = 110,0$ mg/L; $T = 60 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,3 \pm 0,2$; $t = 5$ min; irradiância = $197 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$

A remoção de AOX da corrente processual D_0 pelo processo de foto-Fenton dependeu significativamente dos efeitos lineares e quadráticos de $[H_2O_2]$ ($p\text{-value} = 0,001$ e $p\text{-value} = 0,020$, respetivamente). No geral, o aumento de $[H_2O_2]$ promoveu um aumento da remoção de AOX, enquanto que a $[Fe^{2+}]$ entre 2 mM para 16 mM não influenciou significativamente a superfície de resposta. A máxima remoção de AOX (cerca de 85-90%) é registada para $[H_2O_2] \geq 145$ mM e a mínima ($\approx 50\%$) é obtida para $[H_2O_2] \approx 50$ mM, em ambos os casos garantindo um mínimo de $[Fe^{2+}] = 2$ mM. Estes resultados são superiores aos obtidos pelo processo de Fenton, em condições similares, que apenas promove remoções de AOX de 43% e 32%, para $[Fe^{2+}] = 2$ mM e $[H_2O_2] = 146$ mM e 50 mM, respetivamente (Figura 12). Evidencia-se assim o importante contributo da radiação para a diminuição da necessidade de químicos, corroborando os resultados de Hermosilla et al. (2009 a, 2012 e 2015). A principal causa identificada pelos autores para o sucedido é a foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , já muito reconhecida na literatura.

Catalkaya e Kargi (2007) obtiveram uma eficiência de remoção idêntica (93%) no tratamento de um efluente da indústria da P&P, após o tratamento biológico, porém usando uma lâmpada UV de 16 W e concentrações inferiores de $[H_2O_2]$ (50 mM) e $[Fe^{2+}]$ (2,5 mM), para $t=5$ min. Neste estudo, essas condições resultariam apenas numa remoção de AOX próxima de 50%. Contudo, é importante realçar que a concentração inicial de AOX era muito inferior à usada neste trabalho: 1,94 mg/L (Catalkaya & Kargi, 2007) face aos 124 mg/L deste trabalho.

4.2.1.2 Três variáveis independentes: $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e tempo de tratamento

Para o ciclo de experiências com três variáveis independentes a matriz dos ensaios experimentais conduzidos pode ser consultada na Tabela 23. A remoção de AOX obtida em cada ensaio é também apresentada na referida tabela.

Tabela 23- Matriz de experiências do DCCR de 3 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton, e remoção de AOX experimental e prevista pelo modelo de regressão. $C_{AOX, inicial}=110$ mg/L; $T=60 \pm 2^\circ C$; $pH=2,3 \pm 0,2$; irradiância = $197 W.m^{-2}$

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis naturais			AOX mg/L	y	\hat{y}	e
	X ₁	X ₂	X ₃	$[H_2O_2]$ mM	$[Fe^{2+}]$ mM	t min		Remoção de AOX %		
1	-1	-1	-1	66,5	4,0	10,1	41,1	62,6	59,8	2,8
2	+1	-1	-1	203,5	4,0	10,1	8,5	92,3	93,3	-1,0
3	-1	+1	-1	66,5	13,0	10,1	47,4	56,9	56,6	0,3
4	+1	+1	-1	203,5	13,0	10,1	16,1	85,3	90,1	-4,8
5	-1	-1	+1	66,5	4,0	24,9	37,1	66,3	64,7	1,6
6	+1	-1	+1	203,5	4,0	24,9	7,2	93,4	98,2	-4,8
7	-1	+1	+1	66,5	13,0	24,9	32,9	70,1	61,5	8,6
8	+1	+1	+1	203,5	13,0	24,9	8,1	92,7	95,0	-2,3
9	-1,68	0	0	20	8,5	17,5	86,2	21,7	29,5	-7,8
10	+1,68	0	0	250	8,5	17,5	7,3	93,4	85,7	7,7
11	0	-1,68	0	135	1,0	17,5	7,9	92,8	91,9	0,9
12	0	+1,68	0	135	16,0	17,5	15,8	85,6	86,6	-1,0
13	0	0	-1,68	135	8,5	5,0	16,9	84,6	83,0	1,6
14	0	0	+1,68	135	8,5	30,0	11,6	89,5	91,3	-1,8
15	0	0	0	135	8,5	17,5	12,7	88,5	87,8	0,7
16	0	0	0	135	8,5	17,5	13,7	87,5	87,8	-0,3
17	0	0	0	135	8,5	17,5	13,7	87,5	87,8	-0,3

As repetições efetuadas na condição central, são indispensáveis para avaliar a repetibilidade do procedimento experimental. Neste ciclo de experiências, a remoção de AOX nesses ensaios (15-17) cifrou-se nos $87,8 \pm 0,6\%$ ($CV=0,7\%$), sugerindo a repetibilidade deste ciclo de experiências.

Em seguida, os dados experimentais foram aproximados a um modelo empírico de forma a correlacionar a remoção de AOX com as variáveis independentes- $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$. A seleção do modelo que melhor ajustou os dados da Tabela 23, baseou-se nos parâmetros estatísticos: R^2 , $R^2_{ajustado}$ e QMR, sumariados na Tabela 24.

Tabela 24-Parâmetros estatísticos R^2 , $R^2_{ajustado}$ e QMR resultantes do ajuste de modelos de regressão polinomial aos dados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton para três variáveis independentes

Modelo de Regressão	R^2	$R^2_{ajustado}$	QMR
Linear	0,69	0,62	136,5
Linear com interação	0,70	0,51	173,1
Quadrático	0,95	0,93	26,4
Quadrático com interação	0,96	0,91	31,4

O modelo quadrático foi o que melhor ajustou o conjunto de resultados e pode ser descrito pela Equação 37. Este modelo descreve 95% da variabilidade dos dados ($R^2= 0,95$), afirmando-se como um modelo bastante robusto. A excelente correlação entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo fica bem evidente na Figura 23a.

$$\hat{y} = 10,9138 + 0,8615X_1 - 0,0023X_1^2 - 0,79245X_2 + 0,0257X_2^2 + 0,4888X_3 - 0,0045X_3^2 \quad (37)$$

Para além de ajustado, este modelo também é estatisticamente significativo, de acordo com os resultados da ANOVA explicitados na Tabela 25.

Tabela 25- Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais de otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton para três variáveis independentes.

Fator	SQ	GL	QM	F-Value	p-Value	Significância
Modelo	5445,17	6	907,53	34,69	< 0,0001	✓
[H₂O₂]	3817,87	1	3817,87	144,88	0,000000	✓
[H₂O₂]²	1291,73	1	1291,73	49,02	0,000037	✓
[Fe²⁺]	34,60	1	34,60	1,31	0,278537	
[Fe²⁺]²	2,97	1	2,97	0,11	0,743852	
t	81,59	1	81,59	3,10	0,108971	
t²	0,71	1	0,71	0,03	0,872908	
Resíduo	263,52	10	26,35	-	-	
SQ total	5708,69	16		R ² =0,95	R ² _{ajustado} =0,93	

O *p-value* do modelo inferior a 0,0001, corrobora a significância do modelo, com um nível de confiança nesta inferência estatística superior a 99,9%. Em semelhança ao ciclo de experiências anterior, os termos lineares e quadráticos de [H₂O₂] foram os únicos estatisticamente significativos, porém com um contributo ainda mais evidenciado neste ciclo de experiências. O aumento do tempo, superior a 10 minutos, não tem um efeito significativo sobre a remoção de AOX.

Posteriormente, a adequação do modelo foi verificada pela análise dos resíduos da Figura 23. Os pressupostos de normalidade e independência dos resíduos ficam validados pela Figuras 23b e 23c respectivamente. Contudo, a variância constante e distribuição aleatória dos resíduos não puderam ser validadas graficamente (Figura 23d).

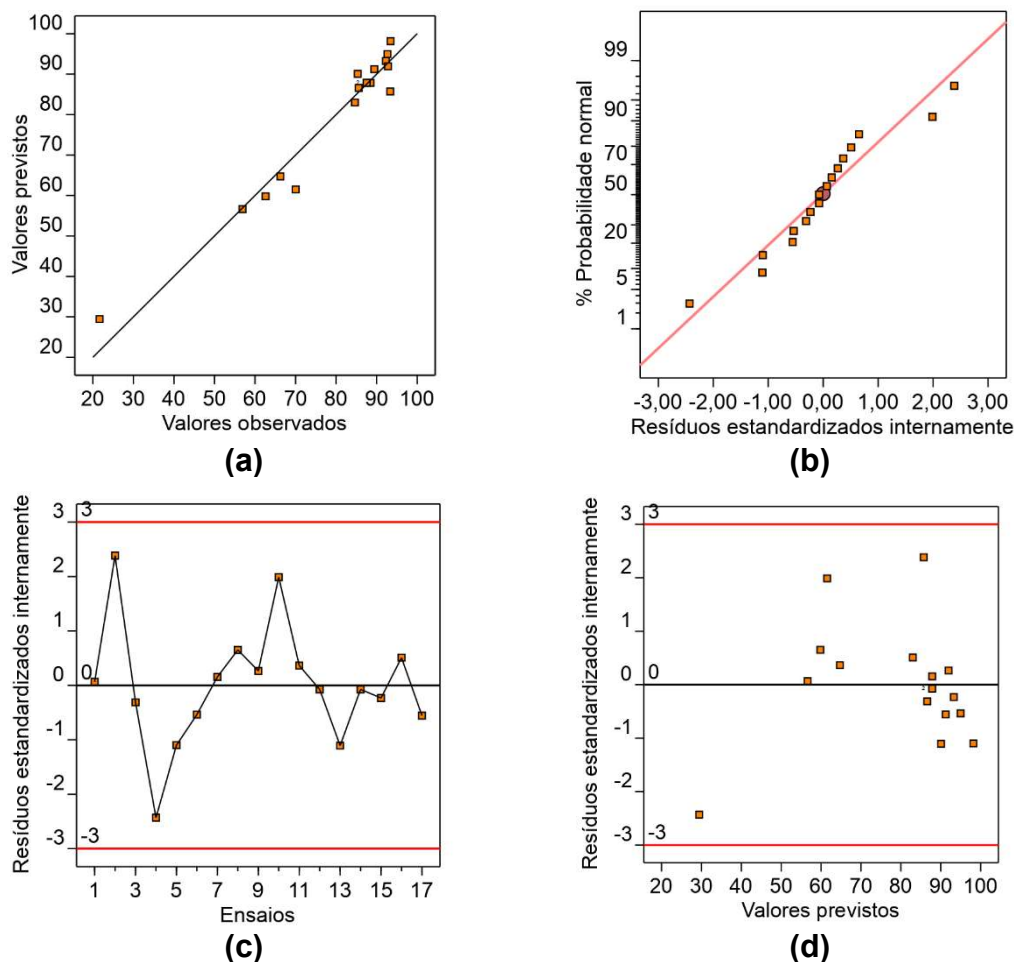


Figura 23 - Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos estandarizados: (a) comparação da eficiência de remoção obtida experimentalmente e prevista pelo modelo; (b) distribuição normal dos resíduos estandarizados; (c) distribuição dos resíduos estandarizados em função dos ensaios; (d) distribuição dos resíduos estandarizados em relação à eficiência de remoção de AOX prevista pelo modelo

A influência da concentração de oxidante, da concentração de catalisador e do tempo de tratamento na remoção de AOX foi graficamente representada na Figura 24.

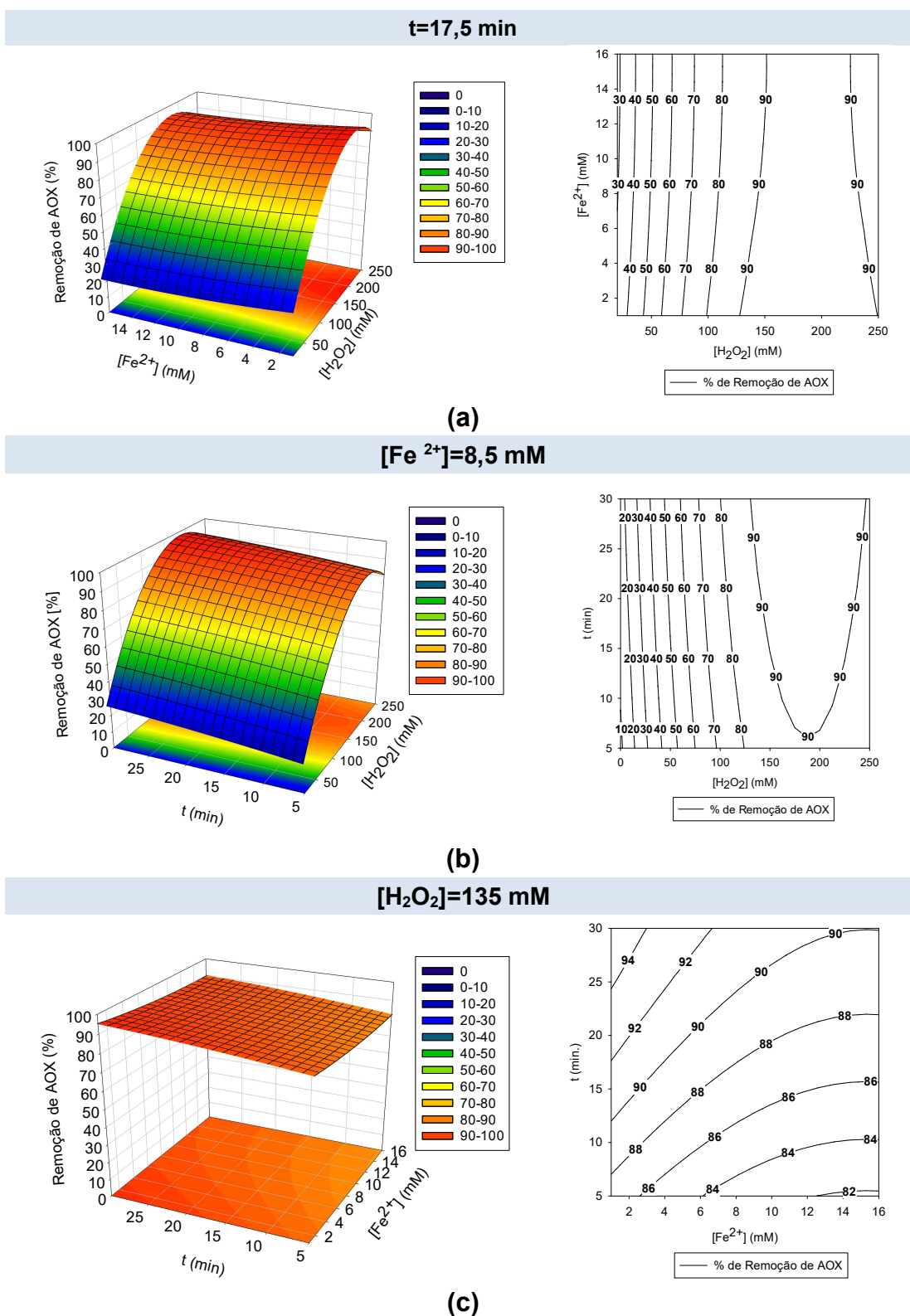


Figura 24- Influência da $[H_2O_2]$, da $[Fe^{2+}]$ e do tempo de tratamento na remoção de AOX da corrente pelo método de foto-Fenton. Descrita graficamente em pares das variáveis com a fixação (a) do tempo de tratamento em 17,5 min; (b) $[Fe^{2+}]=8,5$ mM ; e (c) $[H_2O_2]$ em 135 mM. $C_{AOX, inicial} = 110$ mg/L; $T=60 \pm 2^\circ$; $pH=2,3 \pm 0,2$; irradiância= 197 W.m⁻²

Para $t \geq 10$ min, a remoção de AOX foi influenciada principalmente pelos efeitos lineares e quadráticos de $[H_2O_2]$ ($p=0,000000$ e $p=0,000037$, respectivamente). Quanto maior for a $[H_2O_2]$, maior a remoção de AOX. Para valores de $[H_2O_2] \geq 100$ mM, e garantindo um mínimo de $[Fe^{2+}]=1$ mM e $t=10$ min, a remoção de AOX prevista é sempre superior a 80%, podendo até atingir 90-95%. Apesar dos resultados da Figura 24 (a) e (b) mostrarem que esse aumento da remoção de AOX acima dos 80% pode ser ligeiramente afetado pelo tempo de tratamento e pela $[Fe^{2+}]$, em termos estatísticos esses efeitos não foram significativos ($p > 0,10$). Assim, para $t=10$ min e $[Fe^{2+}] \approx 1$ mM (assumindo os valores mínimos), a remoção máxima de AOX foi aproximadamente 85-90% para $[H_2O_2] \geq 120$ mM. Quando estes resultados são comparados com os valores obtidos no ciclo de experiências anterior ($t=5$ min), a semelhança entre as superfícies de resposta é notória (Figura 22) porém para $t=10$ minutos a mesma remoção de AOX pode ser obtida com uma quantidade de químicos ligeiramente inferior. Esta relação é análoga à estabelecida anteriormente para os ciclos de experiências do processo de Fenton.

Mais uma vez, o processo de foto-Fenton mostrou-se mais eficaz que o processo de Fenton para as mesmas condições operacionais (Figura 14 vs Figura 24).

4.2.2 Outros parâmetros de relevância ambiental

Definidas as condições ótimas para remoção de AOX da corrente D_0 pelo processo de foto-Fenton, a influência noutros parâmetros de relevo ambiental foi complementarmente avaliada, dentro da região experimental estudada. Nesta seção são apresentados esses resultados, de forma similar ao descrito para Fenton.

4.2.2.1 Carência química do oxigênio – CQO

A redução de CQO, expressa em percentagem, em função de duas variáveis independentes, é dada pela Equação 38 ($R^2=0,76$) e em função de três variáveis

é dada pela Equação 39 (0,76). As respectivas representações gráficas dos modelos estão apresentadas na Figura 25 e na Figura 26. Informações mais detalhadas sobre a aproximação polinomial e a ANOVA são apresentadas nos Anexos E e F.

$$\hat{y} = 23,3376 + 0,3245X_1 - 0,0010X_1^2 - 4,7613X_2 + 0,1055X_2^2 + 0,01605 X_1 \cdot X_2 \quad (38)$$

$$\hat{y} = -24,3085 + 0,6588 X_1 - 0,0019 X_1^2 + 0,4062 X_2 - 0,0473 X_2^2 + 0,4062X_3 - 0,0473 X_3^2 \quad (39)$$

A semelhança do comportamento destas superfícies de resposta (Figura 25 e Figura 26) com as superfícies de resposta que descrevem a remoção de AOX (Figura 22 e Figura 24, respetivamente) é notória: com a redução de CQO a aumentar (entre 5-55 %) com o aumento de $[H_2O_2]$ de forma praticamente independente do tempo e da $[Fe^{2+}]$. Esta observação foi corroborada pelos resultados das ANOVA, que tanto para $t=5$ min como para t variável, apenas identificam os efeitos da $[H_2O_2]$ como estatisticamente significativos ($p < 0,05$). Assim, a máxima redução de CQO pode ser obtida em simultâneo com a máxima remoção de AOX. No geral, as condições que maximizaram a remoção de AOX tanto para $t=5$ min ($[H_2O_2] \geq 145$ mM e $[Fe^{2+}] \approx 2$ mM) como para $t=10$ min ($[H_2O_2] \geq 120$ mM e $[Fe^{2+}] \approx 1$ mM), promovem uma remoção de CQO entre os 30-45%.

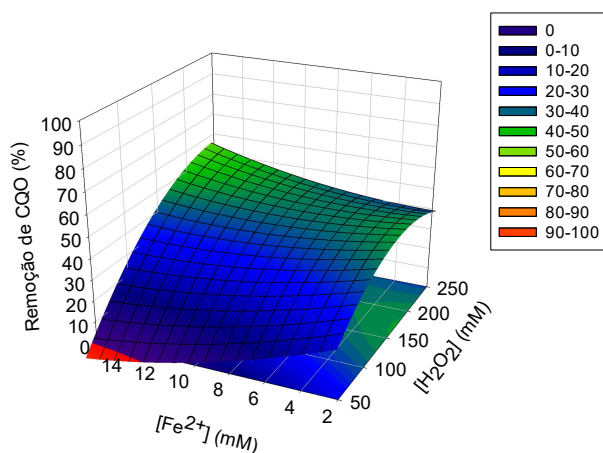
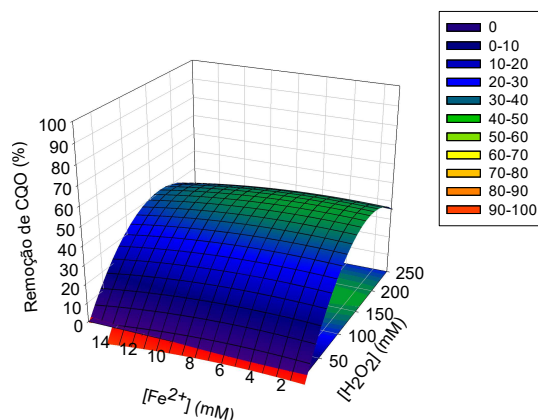


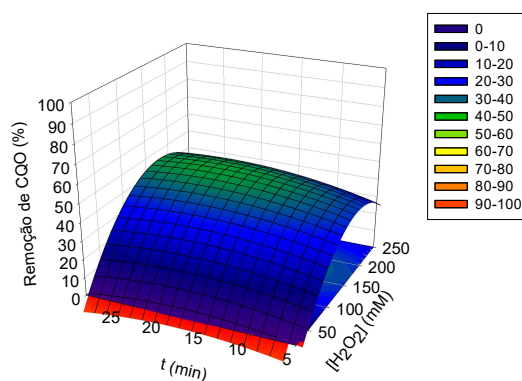
Figura 25-Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na remoção de CQO da corrente D_0 pelo processo de foto-Fenton. $C_{CQO, inicial} = 3149,9 \text{ mg/L}$; $T = 60 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,3 \pm 0,3$; $t = 5 \text{ min}$; irradiância = 197 W.m^{-2}

t=17,5 min



(a)

[Fe²⁺]=8,5 mM



(b)

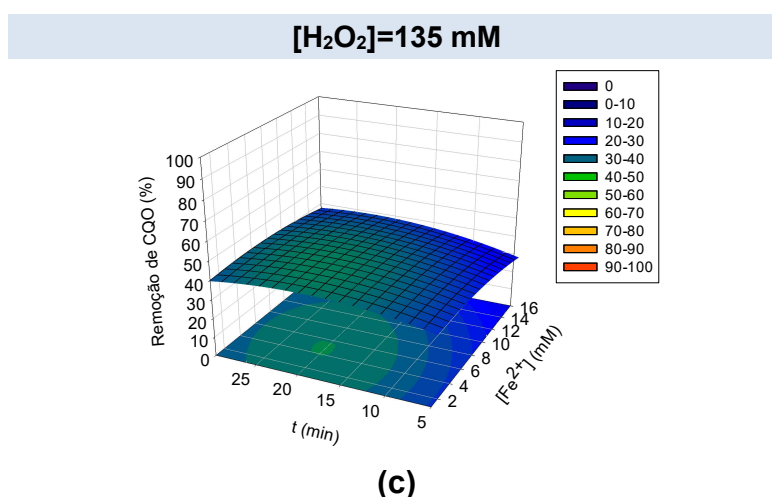


Figura 26-Influência da [H₂O₂], da [Fe²⁺] e do tempo de tratamento na remoção de CQO da corrente D₀ pelo processo de foto-Fenton. Descrita graficamente em pares das variáveis com a fixação (a) do tempo de tratamento em 17,5 min; (b) [Fe²⁺]=8,5 mM e (c) [H₂O₂] em 135 mM. C_{CQO, inicial} = 3149,9 mg/L; T = 60 ± 2°C; pH = 2,3 ± 0,3; irradiância = 197 W.m⁻²

4.2.2.2 Carência bioquímica de oxigênio- CBO₅

Tal como já referido no Subcapítulo 4.1.2.2, as amostras para análise de CBO₅ sofreram degradação antes de ser possível analisá-las, pelo que apenas foi possível caracterizar este parâmetro nas amostras recolhidas aquando da otimização do processo de foto-Fenton para duas variáveis independentes.

O modelo que melhor descreveu a remoção de CBO₅ em função de duas variáveis fica definido pela Equação 40 (R²=0,69) e está representado graficamente na Figura 27. Informações mais detalhadas sobre a aproximação polinomial e a ANOVA são apresentadas no Anexo G.

$$\hat{y} = -23,5979 + 0,6033X_1 - 0,0013X_1^2 + 7,6395X_2 - 0,3299X_2^2 \quad (40)$$

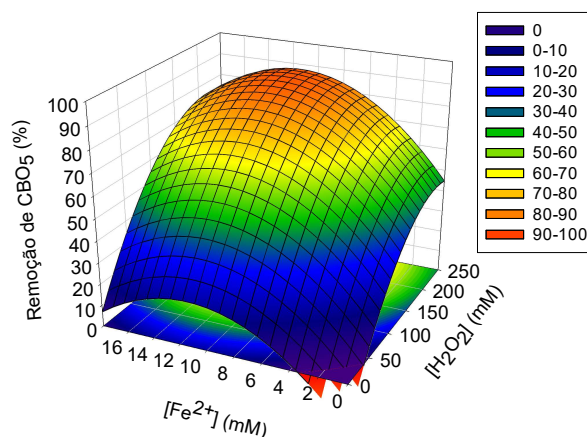


Figura 27- Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na remoção de CBO_5 da corrente D_0 pelo processo de foto-Fenton. $C_{CBO_5, \text{ inicial}} = 170,0 \text{ mg/L}$; $T = 60 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,3 \pm 0,3$; $t = 5 \text{ min}$; irradiância = 197 W.m^{-2}

O efeito linear da $[H_2O_2]$ foi o único estatisticamente significativo ($p = 0,0276$), tal como fica evidenciado pela superfície de resposta. No geral, o aumento da $[H_2O_2]$ favorece a redução de CBO_5 . É expectável uma redução máxima de CBO_5 na ordem dos 80% para valores de $[H_2O_2] \geq 155 \text{ mM}$ e $[Fe^{2+}] \geq 7-8 \text{ mM}$, coincidindo com uma boa parte da região experimental que maximiza simultaneamente a remoção de AOX ($\approx 80-90\%$) e de CQO ($\approx 30-45\%$) (Figura 22 e Figura 25). Contudo, reconhecendo que este processo está a ser estudado para uma hipotética implementação antes do tratamento biológico, a elevada remoção de CBO_5 complementar à remoção de AOX, pode comprometer a eficiência desse tratamento. Assim, a avaliação deste parâmetro ambiental poderá ser um fator determinante na seleção das condições operatórias adequadas para aplicação destes POA. Verificou-se ainda que a biodegradabilidade expressa por CBO_5/CQO se manteve-se no geral constante, apesar de ter piorado em algumas das condições testadas, reforçando a necessidade do estudo mais aprofundado sobre este parâmetro de relevo ambiental, perante um cenário de aplicação deste POA como pré-tratamento a um tratamento biológico.

4.2.2.3 Cor

As superfícies de respostas da Figura 28 e da Figura 29 ilustram os resultados relativos à alteração da intensidade de cor no efluente tratado pelo processo de foto-Fenton para duas e três variáveis independentes, respetivamente. A cor registada na corrente D₀ antes do tratamento foi de 1288,2 Pt-Co. Por questões técnicas, a análise dos resultados relativos a este parâmetro ambiental assentou, mais uma vez, numa base mais qualitativa dada a impossibilidade de proceder à inferência estatística (Anexo H e Anexo I).

Para duas variáveis independentes (Figura 28), os resultados seguem a mesma tendência dos obtidos para o processo de Fenton, em que a remoção de cor aumenta com o aumento da [H₂O₂] e a diminuição da [Fe²⁺]. Contudo, a remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton não depende da [Fe²⁺] adicionada e, desta forma, fixando uma [Fe²⁺] baixa (mínima), o aumento da [H₂O₂] aumentaria não só a remoção de AOX, mas também garantia que a cor do efluente praticamente não piorasse e, pelo contrário, em alguns casos que fosse mesmo reduzida. Nestas condições, é expectável uma intensidade de cor sempre inferior a ≈1500 Pt-Co.

Por outro lado, para três variáveis independentes, o que se verifica é que independentemente das condições de [H₂O₂] e de [Fe²⁺], a intensidade da cor é igual ou inferior a ≈1000-1500 Pt-Co, sensivelmente o mesmo valor da corrente processual sem tratamento. Este valor máximo é atingido para [Fe²⁺] entre 8 e 12 mM. Foram desta gama, a intensidade de cor tende a manter-se em ≈1000 Pt-Co, apesar de atingir em alguns casos mínimos na ordem de 200 Pt-Co, muito inferior à cor inicial. Para a região ótima de remoção de AOX, que não dependeu da [Fe²⁺] e que, portanto, foi fixada no seu valor mínimo (1 mM), qualquer uma das condições escolhidas de [H₂O₂] produzirá uma remoção complementar de cor. O aumento do tempo de tratamento acima dos 10 minutos pouco ou nada influenciou as alterações neste parâmetro de qualidade do efluente tratado.

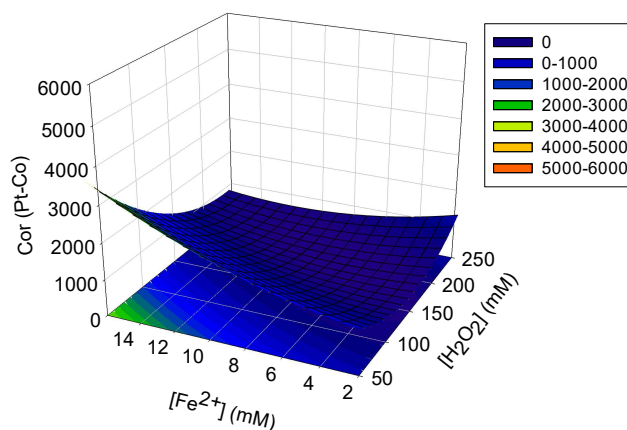
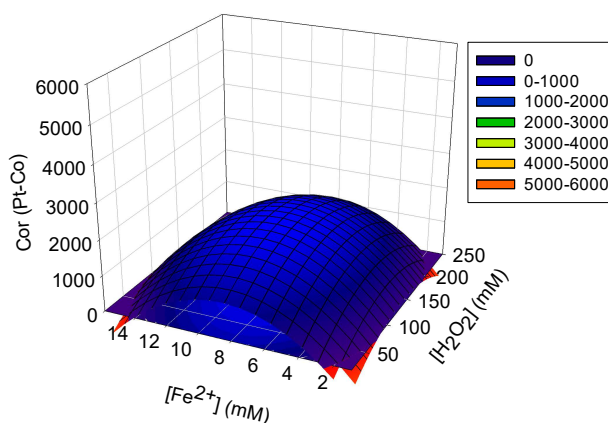
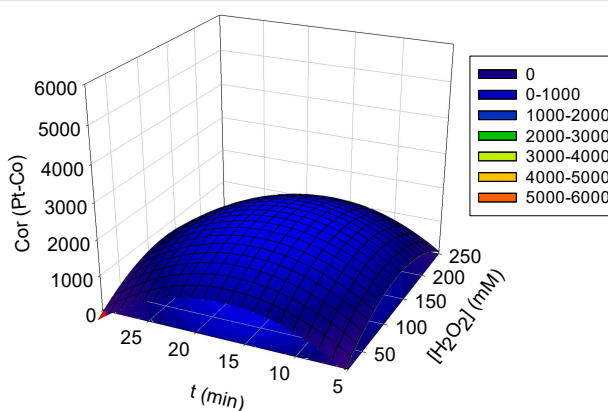


Figura 28- Influência da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$ na intensidade da cor da corrente D_0 pelo processo de foto-Fenton. $Cor_{inicial} = 1288,2 \text{ mg/L}$; $T = 60 \pm 2^\circ\text{C}$; $pH = 2,3 \pm 0,3$; $t = 5 \text{ min}$; irradiância = 197 W.m^{-2} .



(a)

$[Fe^{2+}] = 8,5 \text{ mM}$



(b)

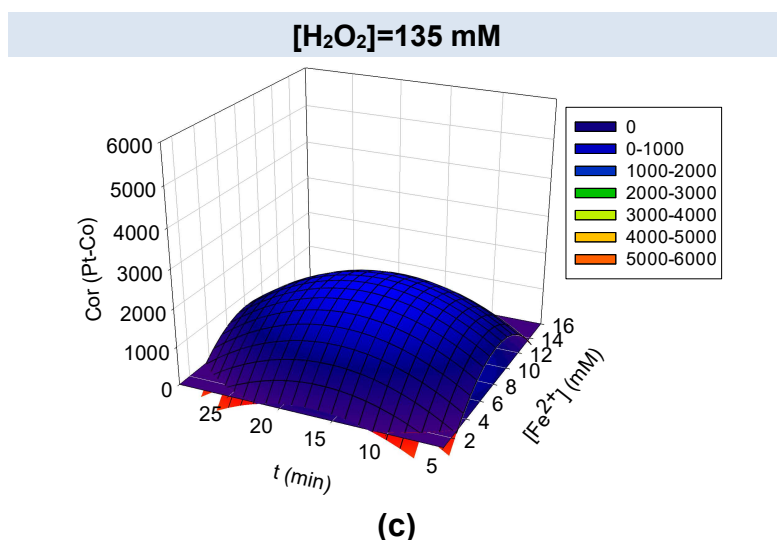


Figura 29- Influência da [H₂O₂], da [Fe²⁺] e do tempo de tratamento na cor da corrente D₀ pelo processo de foto-Fenton. Descrita graficamente em pares das variáveis com a fixação (a) do tempo em 17,5 min, (b) da [Fe²⁺]= 8,5 mM e (c) [H₂O₂]=135 mM. Cor_{inicial} = 1288,2 mg/L; T = 60 ± 2°C; pH = 2,3 ± 0,3; irradiância = 197 W.m⁻².

4.2.2.4 Ecotoxicidade

Tal como para o processo de Fenton, os testes de ecotoxicidade foram aplicados apenas a duas amostras de efluente tratado, que para efeitos de comparação foram semelhantes, a saber foram usados os efluentes tratados com [H₂O₂] = 250 mM e [Fe²⁺] = 9 mM e com [H₂O₂] = 150 mM e [Fe²⁺] = 2 mM, para um t = 5 min.

A Figura 30 representa a inibição da taxa de crescimento relativa do número de frondes e a Figura 31 representa a inibição da taxa de crescimento relativa da massa seca. Nota-se que os resultados não foram, mais uma vez, validados (T_d ≈ 4 > 2,5 d⁻¹) e, neste sentido, os resultados foram interpretados com alguma reserva e numa base mais qualitativa.

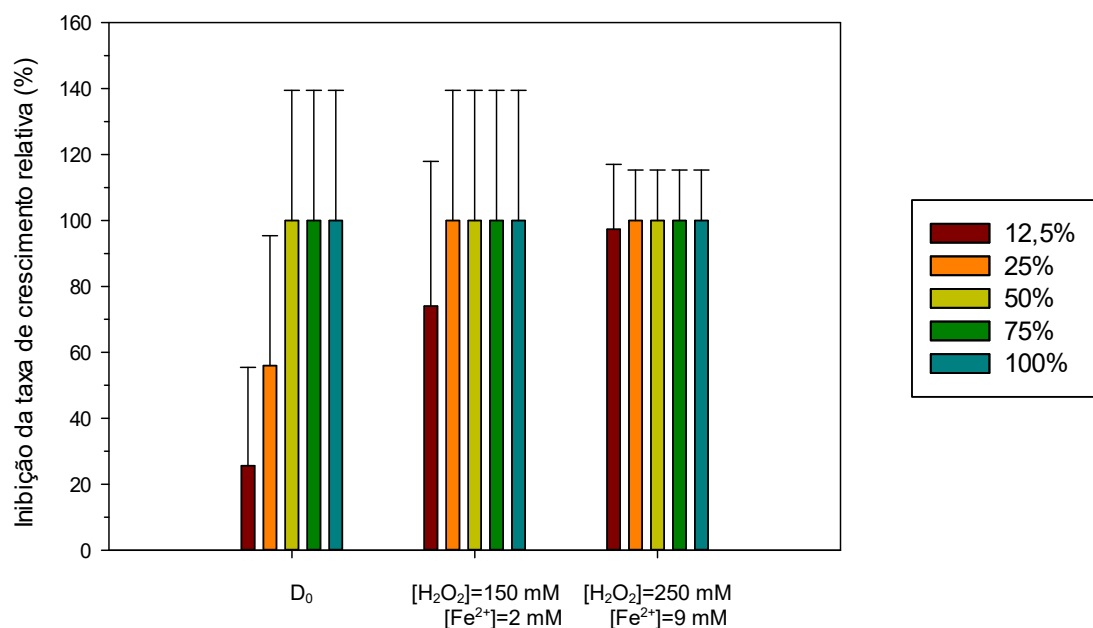


Figura 30- Inibição da taxa de crescimento relativa do número de frondes.

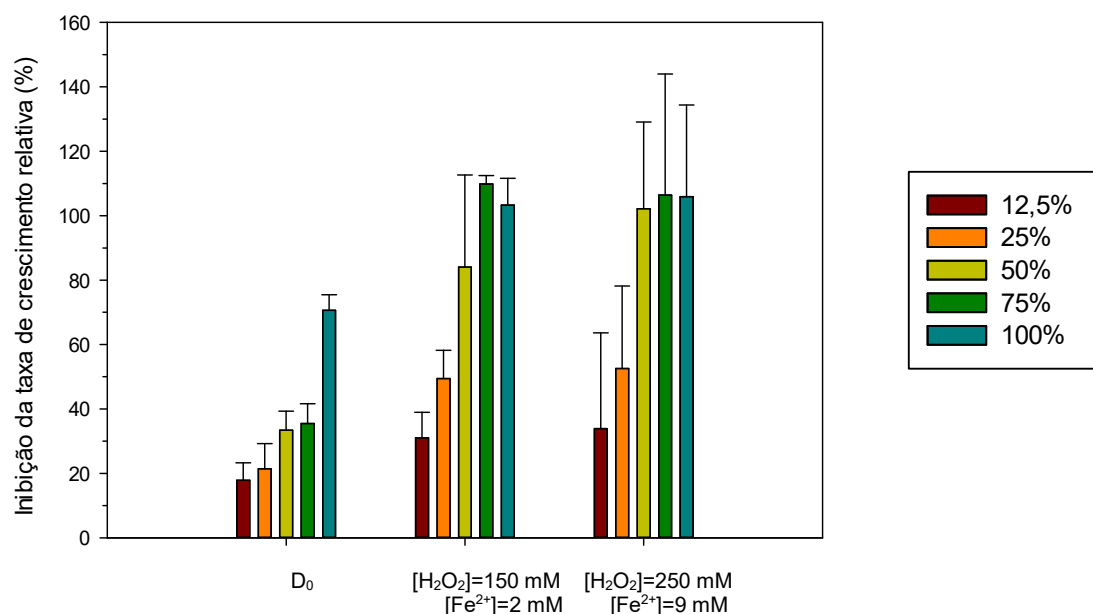


Figura 31-Inibição da taxa de crescimento relativa da massa seca.

Da Figura 30 verifica-se que o efluente tratado com [H₂O₂] = 250 mM e [Fe²⁺] = 9 mM provoca a inibição total do crescimento de frondes e que o efluente tratado com [H₂O₂] =150 mM e [Fe²⁺]=2 mM segue o mesmo comportamento, apesar de para uma fração de 12,5%, já não impedir por completo o crescimento total (≈ 70% de inibição). Quando estes efeitos são comparados aos efeitos do efluente

sem tratamento, pode inferir-se que o tratamento pelo processo de foto-Fenton está a induzir toxicidade no crescimento. Contudo, o número de frondes não considera o tamanho das folhas nem contabiliza o crescimento da raiz que, por sua vez, são contabilizados na massa seca. Assim, na Figura 31 verificou-se que relativamente a este parâmetro a *L.minor* foi menos sensível, apesar do efluente sem tratamento continuar a ser, para as mesmas concentrações, o efluente com menores efeitos de inibição do crescimento, seguindo-se do efluente tratado com $[H_2O_2] = 150$ mM e $[Fe^{2+}] = 2$ mM e, por fim o efluente tratado com $[H_2O_2] = 250$ mM e $[Fe^{2+}] = 9$ mM. Esta relação refletiu-se nos valores de E50 da Tabela 26. Ademais, o teste de Dunnet mostrou que a taxa de crescimento relativa, tanto do número de frondes como da massa seca da *L.minor*, das soluções-teste foi sempre estatisticamente diferente da taxa de crescimento dos ensaios de referência (controlos) e que, portanto, mesmo numa fração de 12,5%, qualquer uma das amostras provocou um efeito inibidor sobre as *L.minor*.

Tabela 26- EC50 para as amostras consideradas neste estudo

Amostras	EC50 Número de frondes	EC50 Massa seco
Corrente processual D ₀	24,5%	81,2%
Efluente tratado com $[H_2O_2] = 150$ mM e $[Fe^{2+}] = 2$ mM	<12,5%	22,3%
Efluente tratado com $[H_2O_2] = 250$ mM e $[Fe^{2+}] = 9$ mM	<12,5%	19,9%

Quando comparados estes resultados aos obtidos para o processo de Fenton, o foto-Fenton para condições semelhantes parece ligeiramente menos ecotóxico apesar de serem levantadas as mesmas questões quanto às conclusões gerais.

4.3 Comparação da eficiência dos processos de Fenton e foto-Fenton

O primeiro aspeto a salientar é que os processos de Fenton e foto-Fenton efetivamente demonstraram-se eficientes na degradação do AOX da corrente selecionada para o estudo (D_0), tendo-se conseguido eficiências de remoção superiores a 80%. Porém, as condições operacionais para se atingir determinado rendimento diferem entre os dois processos. Salienta-se ainda que os modelos de regressão polinomial ajustados aos resultados do foto-Fenton foram mais robustos do que os modelos aplicados ao Fenton, pelo que os resultados também são igualmente mais confiáveis.

Para um tempo tratamento de 5 minutos, verificou-se que a remoção de AOX pelo processo de Fenton depende significativamente da $[H_2O_2]$ e da $[Fe^{2+}]$. Experimentalmente, o máximo de remoção de AOX obtido foi aproximadamente 86,2% para $[H_2O_2]=250$ mM e $[Fe^{2+}]=8,5$ mM e pela previsão do modelo este valor tende a aumentar com a adição de maiores quantidades de reagentes. Contudo, quando o tempo de tratamento aumenta para um $t=10$ minutos, verifica-se que a mesma remoção de AOX pode ser obtida para menores quantidades de reagentes, com particular ênfase para menores $[Fe^{2+}]$ e, para as mesmas condições operacionais, a máxima remoção aumentou para os 88,5%. Os resultados indicam que para 5 minutos as reações de oxidação dos AOX podem ter sido limitadas pelo tempo de tratamento, e não pela quantidade de reagentes. Efetivamente, quando se aumentou o tempo para 10 minutos foram obtidas maiores remoções para as mesmas condições experimentais. Contudo, para o tempo de 10 minutos pressupõem-se que a reação tenha sido limitada pelos reagentes uma vez que não existem praticamente diferenças na remoção de AOX para $t \geq 10$ minutos .

Por outro lado, o processo de foto-Fenton demonstrou ser mais eficiente que o processo convencional de Fenton. Estes resultados são concordantes com os estudos de literatura (Catalkaya & Kargi, 2007; Perèz et al , 2002).

A adição de radiação UV ao processo de Fenton promove maiores remoções de AOX para menores quantidades de reagentes; por exemplo para $t=5$ min, no processo de foto-Fenton, apenas foi necessário uma $[H_2O_2]=220,7$ mM e $[Fe^{2+}]=4,1$ mM para remover 87,2%, superior aos 86,2% do Fenton, e para um $t=10$ minutos os 88,5% já tinham sido alcançados para $[H_2O_2]=203,5$ mM e $[Fe^{2+}]=4,1$ mM. Contudo, a remoção de AOX foi praticamente independente da $[Fe^{2+}]$ e a principal razão é o importante contributo da reação de fotoredução do Fe^{3+} que contribui para a regeneração do Fe^{2+} e possibilita o alargamento da região ótima relativamente ao processo de Fenton de forma a abranger $[Fe^{2+}]$ em toda a extensão. A relação entre as superfícies para um $t=5$ minutos e para um $t=10$ minutos segue o mesmo comportamento identificado para o Fenton em que o aumento do tempo de tratamento para 10 minutos originou maiores remoções com menores quantidades de reagentes, contudo de uma forma muito menos expressiva do que na ausência de radiação UV. O aumento do tempo tratamento acima dos 10 minutos tem um ligeiro efeito na remoção de AOX, porém não significativo.

De entre as gamas experimentais testadas, as condições operacionais que maximizaram a remoção de AOX pelos diferentes processos são explicitadas na Tabela 27, juntamente com os efeitos adicionais que o tratamento, nessas condições, teve na CQO, CBO_5 e cor.

Tabela 27-Condições operacionais que maximizam a remoção de AOX aplicando o método de Fenton e foto-Fenton com tempos de tratamento de 5 e 10 minutos.

Tratamento	pH	T °C	t min	$[H_2O_2]$ mM	$[Fe^{2+}]$ mM	Remoção de AOX %	Remoção de CBO_5 %	Remoção de CQO %	Cor Pt-Co
Fenton	2,5-3	60	5	≥ 150	≥ 9	80-85	-	30-48%	766,8-1659,0
			10	≥ 140	$\geq 6-7$	80-85	-	10-40%	537,8-2231,7
foto-Fenton	2,5-3	60	5	≥ 146	≥ 2	80-90	50,2-82,1	39-55%	570,8-1415,9
			10	≥ 100	≥ 1	80-90	-	27-32%	0-1500

(Fenton: C_{AOX} inicial=124,3 mg/L; C_{CQO} inicial = 4162,0 mg/L; Cor inicial =1288,2 Pt-Co; foto-Fenton: C_{AOX} inicial=110,0 mg/L; C_{CBO_5} inicial= 170,0 mg/L; C_{CQO} inicial =3149,9 mg/L; Cor inicial =1288,2 Pt-Co)

A remoção de CQO máxima foi na ordem dos 40% tanto para o Fenton como para o foto-Fenton e independentemente do tempo de reação de 5 ou 10 minutos. Para o processo de Fenton, a remoção de CQO foi praticamente constante para um $t=5$ min enquanto que, para um $t \geq 10$ min, verifica-se um efeito negativo para elevada $[H_2O_2]$. Para o processo de foto-Fenton, a remoção do CQO seguiu um comportamento semelhante ao da remoção de AOX, com a maior remoção de CQO dependente da maior adição de H_2O_2 . O aspeto mais importante a salientar é que efetivamente ambos os processos promovem uma remoção de CQO adicional, independentemente das condições experimentais.

Relativamente à cor, verificou-se que o rácio $H_2O_2: Fe^{2+}$ desempenha um papel fundamental sobre a intensidade de cor do efluente tratado pelo processo de Fenton, tanto para um $t=5$ min como para um $t \geq 10$ min, que também foi notório para o efluente tratado pelo processo de foto-Fenton para 5 minutos. Contudo a intensidade de cor do efluente tratado pelo processo de foto-Fenton para $t \geq 10$ min já não aparente ser influenciada por esse rácio, sendo que a cor permaneceu praticamente inalterada ou menos intensa relativamente à cor inicial, para toda a extensão da região experimental.

Em termos ecotoxicológicos, tanto o processo Fenton como o processo foto-Fenton induziram toxicidade no efluente tratado. No geral, os resultados sugerem que a maior adição de químicos aplicada na remoção de AOX acarreta também um maior efeito inibidor sobre o crescimento da *L.minor* que pode ter como causada os próprios químicos em excesso ou a formação de compostos mais tóxicos promovidos pela maior degradação.

4.4 Comparação económica dos processos de Fenton e foto-Fenton

Os resultados da otimização dos processos de Fenton e de foto-Fenton mostraram que a mesma remoção de AOX pode ser obtida para mais do que uma combinação das condições de $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$. Neste sentido, de forma a

apoiar o processo de tomada de decisão, foi conduzida uma análise económica de acordo com o descrito no Subcapítulo 3.5. Visto que os resultados dos ciclos de experiências anteriores mostraram que a influência do tempo acima de 10 minutos não era significativa na remoção de AOX em nenhum dos processos, Fenton e foto-Fenton, as soluções ótimas para o ciclo de experiências de 3 variáveis realizou-se com a fixação do tempo de tratamento em 10 min.

Na Tabela 28 e na Tabela 29 resumem-se as soluções mais económicas para a implementação do processo de Fenton tendo em conta a eficiência-alvo desejada para 5 e 10 minutos de tratamento, respetivamente, e, em semelhança, a Tabela 30 e a Tabela 31 compilam a mesma informação para o processo de foto-Fenton.

Tabela 28- Soluções mais económicas associadas à remoção de AOX da corrente D₀ entre 20 e 85%, para t = 5 minutos pelo processo de Fenton.

Eficiência de remoção-alvo %	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM	Custos	
			€.m ⁻³ efluente tratado	€.g ⁻¹ AOX removido
20	26	1,0	8,6	0,34
25	28	2,0	11,7	0,38
30	38	2,5	15,3	0,41
35	47	3,0	18,7	0,43
40	52	4,0	22,5	0,45
45	63	4,5	26,3	0,47
50	75	5,0	30,3	0,49
55	87	5,5	34,4	0,50
60	95	6,5	38,9	0,52
65	110	7,0	43,6	0,54
70	121	8	48,8	0,56
75	134	9,0	54,4	0,58
80	149	10,0	60,5	0,61
85	168	11,0	67,4	0,64

Preço: H₂O₂ - 2€/L; FeSO₄.7H₂O - 9,6 €/kg

Tabela 29- Soluções mais económicas associadas à remoção de AOX da corrente D₀ entre 25 e 85%, para t = 10 minutos pelo processo de Fenton

Eficiência de remoção-alvo %	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM	Custos	
			€.m ⁻³ efluente tratado	€.g ⁻¹ AOX removido
25	29	1,0	9,2	0,30
30	28	2,0	11,7	0,31
35	28	3,0	14,4	0,33
40	29	4,0	17,3	0,35
45	38	4,5	20,6	0,37
50	48	5,0	24,2	0,39
55	59	5,5	28,1	0,41
60	77	5,5	32,1	0,43
65	85	6,5	36,6	0,45
70	101	7,0	41,6	0,48
75	120	7,5	47,2	0,51
80	144	8,0	54,0	0,54
85	173	9,0	63,2	0,60

Preço: H₂O₂ - 2€/L; FeSO₄.7H₂O - 9,6 €/kg

Tabela 30- Soluções mais económicas associadas à remoção de AOX da corrente D₀ entre 55 e 90%, para t = 5 minutos pelo processo de foto-Fenton.

Eficiência de remoção-alvo %	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM	Custos	
			€.m ⁻³ efluente tratado	€.g ⁻¹ AOX removido
55	53	2,0	19,1	0,28
60	64	2,0	21,6	0,29
65	77	2,0	24,5	0,30
70	90	2,0	27,5	0,32
75	106	2,0	31,1	0,33
80	125	2,0	35,4	0,36
85	149	2,0	40,9	0,39
90	203	2,0	53,1	0,48

Preço: H₂O₂ - 2€/L; FeSO₄.7H₂O - 9,6 €/kg; eletricidade - 70 €/MW.h

Tabela 31- Soluções mais económicas associadas à remoção de AOX da corrente D₀ entre 30 e 90%, para t = 10 minutos pelo processo de foto-Fenton.

Eficiência de remoção-alvo %	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM	Custos	
			€.m ⁻³ efluente tratado	€.g ⁻¹ AOX removido
30	20	2,0	13,4	0,36
35	26	1,5	13,4	0,31
40	32	1,0	13,4	0,27
45	40	1,5	16,6	0,30
50	47	1,0	16,8	0,27
55	55	1,0	18,6	0,27
60	64	1,5	22,0	0,30
65	73,0	1,5	24,1	0,30
70	82	1,0	24,8	0,29
75	93	1,0	27,3	0,29
80	105	1,0	30,0	0,30
85	120	1,0	33,4	0,32
90	138	1,0	37,5	0,34

Preços: H₂O₂ - 2€/L; FeSO₄.7H₂O - 9,6 €/kg; eletricidade - 70 €/MW.h

Independentemente do tempo, os custos operacionais dos tratamentos de Fenton e foto-Fenton aumentam em proporção com a eficiência de remoção desejada. Contudo, enquanto que no processo de Fenton os custos operacionais aumentam devido ao maior consumo de ambos os reagentes de Fenton, no processo de foto-Fenton os custos aumentam devido exclusivamente à maior necessidade de H₂O₂. A necessidade de Fe²⁺ neste processo é bastante reduzida e próxima das concentrações mínimas consideradas no planeamento experimental (a ligeira variação na [Fe²⁺], ≤ 1 mM, deve tomar em consideração que a análise económica baseou-se numa aproximação polinomial para o extremo da região experimental estudada e que, portanto, nesse contexto não deve ser interpretada como relevante). Outro aspeto importante que se verifica é que o aumento do tempo de 5 minutos para 10 minutos, tanto para o Fenton como para o foto-Fenton, promoveu uma menor dependência de reagentes que também se reflete nos custos operacionais. Para as mesmas remoções-alvo de AOX, o processo de foto-Fenton exigiu sempre menores custos que o processo de Fenton.

Estas conclusões, no seu conjunto, podem ser mais facilmente interpretadas graficamente pela Figura 32.

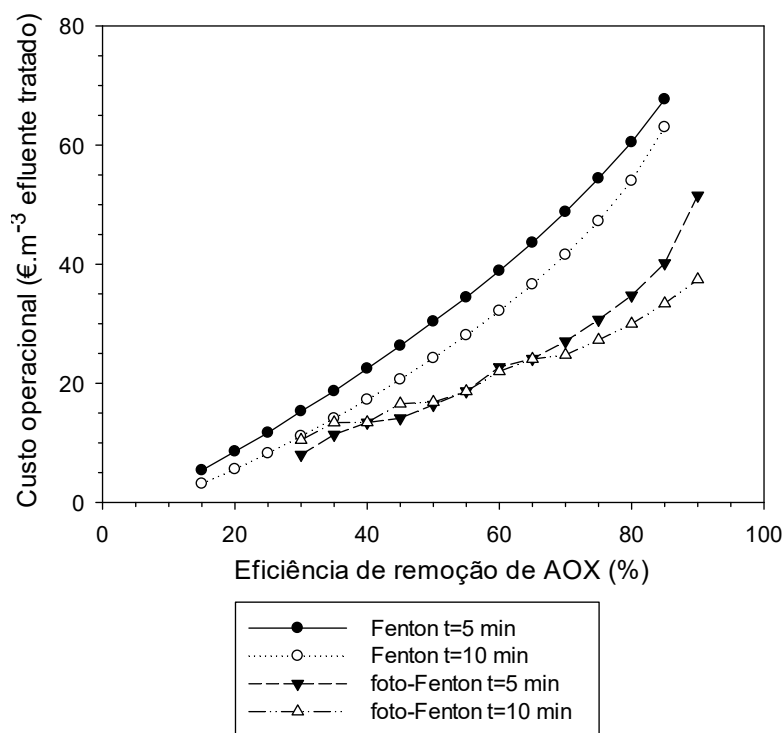


Figura 32 - Custos operacionais da remoção de AOX da corrente processual D₀ pelos processos de Fenton e foto-Fenton dependente do tempo de tratamento (t=5 min e t=10 min)

O processo de foto-Fenton, apesar de ter um *input* de despesa adicional relativo ao consumo de energia pela lâmpada UV, requer sempre menores quantidades de produtos químicos, para atingir a mesma remoção de AOX, que se denota com o peso maior no balanço económico como pode ser visto pela Figura 32. Apesar de não estar contabilizado, nesta análise económica, o custo decorrente da gestão das lamas férricas produzidas nestes POA, também se antevê que seja inferior no processo de foto-Fenton. Desta forma, evidencia-se o processo de foto-Fenton como a alternativa mais atrativa

5 Considerações finais

5.1 Conclusões gerais

Ambos os processos, Fenton e foto-Fenton, demonstraram ser adequados na remoção de AOX do efluente resultante da fase de branqueamento, D_0 , de uma indústria química de produção de pasta Kraft. As eficiências de remoção variaram entre $\approx 20\%$ e $85-90\%$, para um $\text{pH} = 2,5$ e uma temperatura de 60°C .

Para o processo Fenton, a remoção máxima de AOX obtida para 5 minutos de tratamento foi aproximadamente $80-85\%$ para $[\text{H}_2\text{O}_2] \geq 150 \text{ mM}$ e de catalisador $[\text{Fe}^{2+}] \geq 9 \text{ mM}$. Nestas condições, ocorreu sempre uma remoção complementar de CQO praticamente constante ($\approx 35 \pm 5\%$) e a cor do efluente não foi praticamente alterada ou foi mesmo, em alguns casos, reduzida. Porém o estudo ecotoxicológico conduzido sugere que o tratamento do efluente por este processo agravada a sua ecotoxicidade, a qual se atribui aos produtos químicos usados no tratamento em si, ou à formação de produtos das reações com características mais inibidoras do crescimento da espécie vegetal usada, *Lemna minor*. Quando considerados os custos, a solução ótima para atingir uma remoção de 85% foi $[\text{H}_2\text{O}_2]=168 \text{ mM}$ e $[\text{Fe}^{2+}]=11 \text{ mM}$ com um valor de $67,4 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3} \text{ efluente tratado}$ (correspondente a $0,64 \text{ €} \cdot \text{g}^{-1} \text{ AOX removido}$). Quando se incrementa o tempo de tratamento para 10 minutos, essa remoção máxima pode ser atingida com menores quantidades Fe^{2+} ; basta assegurar um mínimo de aproximadamente $6-7 \text{ mM}$, e qualquer $[\text{H}_2\text{O}_2] \geq 140 \text{ mM}$. Os efeitos colaterais na intensidade de cor da corrente D_0 foram semelhantes aos efeitos obtidos para um $t=5 \text{ min}$. Contudo, a CQO, apesar de ter sido sempre removida, variou entre os $20-40\%$. Quando considerados os custos, a solução ótima para atingir uma remoção de 85% foi $[\text{H}_2\text{O}_2]=173 \text{ mM}$ e $[\text{Fe}^{2+}]=9 \text{ mM}$ com um valor de $63,2 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3} \text{ efluente tratado}$ (correspondente a $0,60 \text{ €} \cdot \text{g}^{-1} \text{ AOX removido}$).

O processo foto-Fenton mostrou ser mais eficiente que o processo Fenton. Para 5 minutos de tratamento, o processo já removia mais AOX, 90% ($[H_2O_2]=203$ mM e $[Fe^{2+}]=2$ mM), com menores custos ($53,1$ €.m⁻³ efluente tratado; $0,48$ €.g⁻¹ AOX removido) para as mesmas condições de temperatura e pH e uma irradiância de 197 W.m⁻². Como efeitos colaterais, nestas condições, a cor do efluente melhorou ou permaneceu inalterada e foi sempre obtida uma remoção complementar de CQO e CBO₅. Em termos ecotoxicológicos, os resultados apontam, tal como no Fenton, que este POA tem um caráter tóxico para as *L. minor*. Contudo, o efeito tóxico do tratamento de Fenton sobre o efluente foi maior, considerando praticamente as mesmas condições operacionais. Aumentando do tempo de tratamento para 10 minutos, não se observaram diferenças significativas ao nível dos valores de remoção de AOX máxima, nem na remoção de CQO, porém relativamente à cor do efluente, o tratamento promoveu, em alguns casos, remoções na ordem dos 85%. Contudo o maior impacto ainda foi verificado nos custos ($[H_2O_2]=138$ mM e $[Fe^{2+}]=1$ mM - $37,5$ €.m⁻³ efluente tratado; $0,34$ €.g⁻¹ AOX removido).

Os resultados deste trabalho foram divulgados na 13th International Chemical and Biological Engineering Conference (João P. Ribeiro, Catarina C. Marques, Inês Portugal, Maria I. Nunes, Optimization of Fenton/photo-Fenton processes for AOX removal from real pulp and paper bleaching wastewater) que ocorreu em 2018, Aveiro. No futuro, já foi aceite para apresentação oral na 6th International Conference on Energy and Environment Research (João P. Ribeiro, Catarina C. Marques, Inês Portugal, Maria I. Nunes, AOX removal from real pulp and paper wastewater: Optimization of the Fenton and photo-Fenton processes) em 2019, Aveiro, bem como está em fase de submissão um artigo (João P. Ribeiro, Catarina C. Marques, Inês Portugal, Maria I. Nunes, AOX removal from a real bleaching wastewater from the pulp and paper industry by Fenton/photo-Fenton: Optimization of operational conditions and costs associated).

5.2 Sugestões para trabalho futuro

Seria recomendável utilizar sempre a mesma região experimental para comparar os resultados dos ciclos de experiências e inclusive para o processo de foto-

Fenton alargar a gama para valores de $[Fe^{2+}]$ inferiores a 1/2 mM (mínimo considerado neste estudo), para verificar se efetivamente este é o valor indicado ou se ainda pode ser usada uma menor quantidade de reagente para obter o mesmo efeito na remoção de AOX.

No futuro, seria recomendável caracterizar também a CBO_5 , uma vez que este caso -de-estudo pretendia avaliar uma possível implementação dos processos de Fenton ou foto-Fenton como um pré-tratamento ao tratamento biológico, torna-se imperativo avaliar a influência que teria nessa fase. Os testes de ecotoxicidade avaliaram apenas a toxicidade de acordo com a inibição do crescimento da *Lemna minor* e para efluentes resultantes de duas condições de tratamento. Contudo, apesar dos resultados serem muito preliminares, surge a hipótese do efluente tratado pelos processos de Fenton e foto-Fenton ser mais tóxico do que o efluente inicial e que, mais uma vez, poderá ter repercussões na atividade dos microrganismos do tratamento biológico, pelo que mais desenvolvimento neste campo de trabalho é recomendável.

Referências bibliográficas

- Aken, V. P., Eyck, V.K., Degreève, J., Liers, S., & Luyten, J. (2013). COD and AOX Removal and Biodegradability Assessment for Fenton and O₃/UV Oxidation Processes: A Case Study from a Graphical Industry Wastewater. *Ozone: Science & Engineering*, 35, 16-21. doi:10.1080/01919512.2013.720552
- Ali, M. & Sreerishnan, T. R. (2000) Anaerobic treatment of agricultural residue based pulp and paper mill effluents for AOX and COD removal, *Process Biochem.* Vol.36, No. 1-2, pp. 25-29
- ALS (2013) Adsorbable Organic Halides (AOX) in water. *Enviromail #65*. Disponível em <https://pdfs.semanticscholar.org/1f24/2c803ae78f7b2fb5d51e4bd9ee38b236095d.pdf>
- Amat, A. M., Arques, A., López, F., & Miranda, M. (2005) Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants. *Solar Energy*, 79(4), 393-401 <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.02.021>
- Araújo, K., Antonelli, R., Gaydeczka, B., Granato, A., & Malpass, G. (2016). Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Ambiente & Água*, Vol.11, No.2. doi: 10.4136/ambiente.1862
- Ashrafi, O., Yerushalmi, L., & Haghghat, F. (2015). Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. *Journal of Environmental Management*, 158, 146-157. doi: 10.1016/j.jenvman.2015.05.010
- Associação da Indústria Papeleira (2018) Boletim Estatístico. Lisboa: setembro 2018. Disponível em: http://www.celipa.pt/wp-content/uploads/2018/10/Boletim_WEB-2.pdf
- Azadi, P., Inderwildi, O.R., Farnood, R., & King, D.A. (2013). Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 21. 506-523. 10.1016/j.rser.2012.12.022.
- Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 557-572. doi: 10.1016/j.jece.2013.10.011
- Bajpai, P. (2005). ECF and TCF bleaching. *Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching*, 177–192. doi:10.1016/b978-044451724-1/50005-8
- Balabanič, D., Hermosilla, D., Merayo, N., Klemenčič, K. A. & Blanco, Á. (2012). Comparison of different wastewater treatments for removal of selected endocrine-disruptors from paper mill wastewaters. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47, 1350-1363. doi: 10.1080/10934529.2012.672301
- Balcioğlu, A. I., Alaton, A. I., Ötoker, M., Bahar, R., Bakar, N., & Ikiz, M. (2003). Application of Advanced Oxidation Processes to Different Industrial Wastewaters. *Journal of Environmental Science and Health, Part A- Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, Vol.A38, No.8, 1587-1596. doi: 10.1081/ESE-120021482

- Balcioğlu, A. I., Tarlan, E., Kivilcimdan, C. & Saçan, T. M. (2007). Merits of ozonation and catalytic ozonation pre-treatment in the algal treatment of pulp and paper mill effluents. *Journal of Environmental Management*, 85, 918-926. doi: 10.1016/j.jenvman.2006.10.020
- Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, & Malato, S. (1999) The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catalysis Today*, 53, 131-144
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Rodriguez, J.J. (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 128-134. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.004
- Barb, J., Baxendale P. G., & Hargrave, K. R. (1949) Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide. *Nature*, 163, 692-694
- Barb, J., Baxendale P. G., & Hargrave, K. R. (1951) Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—The ferrous ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, 47, 462-500, doi: 10.1039/TF9514700462
- Barbusiński, K. (2009). Fenton reaction - controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineering S.*, 16, 347-358.
- Bigda, R. J. (1995) Consider Fenton`s chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, 91 (12), 62-66
- Blinova, I. (2000a). Comparison of the sensitivity of aquatic test species for toxicity evaluation of various environmental samples. In G. Persoone, C. Janssen, W. De Coen (eds.), *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*. Kluwer Academic, New York, pp. 217-220.
- Blinova, I. (2000b). The Perspective of Microbiotests Application to Surface Water Monitoring and Effluent Control in Estonia. *Environmental Toxicology* 15: 385-389.
- Blinova, I. (2004). Use of Freshwater Algae and Duckweeds for Phytotoxicity Testing. *Environmental Toxicology* 19: 425-428.
- Bolobajev, J., Trapido, M., & Goi, A. (2016). Effects of iron ion on doxycycline photocatalytic and Fenton-based autocatalytic decomposition. *Chemosphere*, 153, 220-226. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.042
- Bray, W. C., & Gorin, M. H. (1932) Ferryl ion, a compound of tetravalent iron. *Journal of the American Chemical Society*, 54 (5), 2124-2125
- Casero, I., Sicilia, D., Rubio, S., & Pérez-Bendito, D. (1997) Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Water Research*, 31(8), 1985-1995
- Catalkaya, E., & Kargi, F. (2007). Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes. A comparative study. *Journal of Hazardous Materials B*, 139, 244-253. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.023
- CEPI (2018) Key statistics 2017: Paper and pulp industry. Disponível em http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/statistics/2018/210X140_CEPI_Brochure_KeyStatistics2017_WEB.pdf
- CEPI (2019) Key statistics 2018: Paper and pulp industry. Disponível em <http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/Final%20Key%20Statistics%202018.pdf>

- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., & Liu Y. (2016) Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds:
- Cherif, S., Fradj, R. B., & Jrad, A. (2006) Quality of treated wastewater: method validation of AOX. *Accreditation and Quality Assurance*, Vol. 11, Issue 12, 632-637
- Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R. & Mota, M. (2011) Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *Journal of Environmental Management*, 92, issue 3, pp. 749 – 755. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.035>
- Covinich, G. L., Bengoechea, I. D., Fenoglio, J. R., & Area, C. M. (2014). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review. *American Journal of Environmental Engineering*, 4(3), 56-70. doi: 10.5923/j.ajee.20140403.03
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015) Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1 (3), 167-176
- Deshmukh, N., Lapsiya, K., Savant, D., Chiplonkar, S., Yeole, T., Dhakephalkar, D., & Ranade, D. (2009) Upflow anaerobic filter for the degradation of adsorbable organic halides (AOX) from bleach composite wastewater of pulp and paper industry. *Chemosphere*, 75(9), 1179-1185 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.042>
- Despacho n.º 127/2013 do Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território (2011) Diário da República: Série I, n.º 167. Disponível em <https://dre.pt/pesquisa/-/search/499546/details/>
- Doble, M., & Kumar, A. (2005) *Paper and Pulp. Biotreatment of Industrial Effluents*, 197-207. doi:10.1016/b978-075067838-4/50020-8
- Dorica, J. (1992) Removal of AOX from Bleach Plant Effluent by Alkaline Hydrolysis. *Journal of Pulp and Paper Science*, Vol.18, No. 6
- Dorica, J., & Elliott A. (1994) Contribution of non-biological mechanisms to AOX reduction attained in anaerobic treatment of bleached kraft effluents. *Proceedings 1994 TAPPI Environmental Conference*. 157-165.
- Duarte, A. C. E., Rörig, L., Amaral, M. D., Vieira, M. G. M., & Dadam, L. (2009). Compostos organo-halogenados adsorvíveis (AOX) na água de abastecimento público dos municípios de Itajaí e Navegantes - SC. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology*, 13, 10.14210/bjast.v13n1.p11-17, ISSN : 1808-7035
- Dubiski, C., Branion, R., & Lo, K. (2001) Biological treatment of pulp mill wastewater using sequencing batch reactors. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 36, 1245-1255
- EEA (n.d.) EPER Chemicals glossary, European Environmental Agency, Disponível em <https://www.eea.europa.eu/help/glossary/eper-chemicals-glossary>
- Ebrahiem, E., Al-Maghrabi, M., & Mobarki, A. (2017) Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 1674-1679
- Eskelinen, K., Särkkä, H., Kurniawan, T. A., & Sillanpää, M. E. T. (2010). Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation

- and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study. *Desalination*, 255 (1-3), 179–187. doi: 10.1016/j.desal.2009.12.024
- Fang, C., Dongxue, X., Liu, W., Lou, X., Zhou, J., Wang, Z. & Liu, J. (2016). Enhanced AOX accumulation and aquatic toxicity during 2,4,6-trichlorophenol degradation in a Co(II)/peroxymonosulfate/Cl⁻ system. *Chemosphere*, 144, 2415-2420. 10.1016/j.chemosphere.2015.11.030.
- FAOSTAT (2016) *Pulp and paper capacities*, ISBN 978-92-5-009338-3. Roma: 2016
- Farooqi, I. & Basheer, F. (2017). Treatment of Adsorbable Organic Halide (AOX) from pulp and paper industry wastewater using aerobic granules in pilot scale SBR. *Journal of Water Process Engineering*, 19, 60-66. 10.1016/j.jwpe.2017.07.005.
- Gergov, M., Priha, M., Talka, E., Valtilla, O., Kanges, A., & Kukkonen, K. (1988). Chlorinated organic compounds in effluent treatment of kraft mill. *Tappi Journal* (12), 175-184
- Glaze, H., Kang, J., & Chapin, D. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone-science & Engineering - OZONE-SCI ENG*. 9. 335-352. 10.1080/01919518708552148.
- Goldstein, S. & Meyerstein, D. (1999) Comments on the Mechanism of the “Fenton-Like” Reaction, *Acc. Chem. Res.* 32, 7, 547-550
- Graves, J., & Joyce, T. (1994) A critical review of the ability of biological treatment systems to remove chlorinated organics discharged by paper industry. *Water SA*, Vol. 20, No. 2, 155-160. doi: http://www.wrc.org.za/wp-content/uploads/mdocs/WaterSA_1994_02_810.PDF
- Guimarães, I., Oliveira, L. C. A., Queiroz, P. F., Ramalho, T., Pereira, M., Fabris, J. & Ardisson, J. (2008). Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. *Applied Catalysis A General*, 347, 89. 10.1016/j.apcata.2008.06.001.
- Guo, J., Abbas, A., Chen, Y., Lui, Z., Fang, F. & Cheng, P. (2010) Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, 178, pp.699 - 705. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.144
- Hermosilla, D., Cortijo, M., & Huang, C. P. (2009). The role of iron degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*, 155, 637-646. doi: 10.1016/j.cej.2009.08.020
- Hermosilla, D., Merayo, N., & Gascó, A. (2015). The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environ Sci Pollut Res*, 22, 168-191. doi: 10.1007/s11356-014-3516-1
- Hermosilla, D., Merayo, N., Ordóñez, R., & Blanco, A. (2012) Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill. *Waste Management*, 32, 1236–1243. doi: 10.1016/j.wastmana.2011.12.011
- Instituto de Prospecção Tecnológica - Comissão Europeia (2015) *Best available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board*. Luxembourg: Publications Office of the European Union
- Kamali, M., Gameiro, T., Costa, M. & Capela, I. (2016) Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes – An overview of the developments and improvement opportunities. *Chemical Engineering Journal*, 298, 162-182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.119>

- Kamali, M., & Khodaparast, Z. (2015). Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 114, 326-342. doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.05.005
- Kang, Y. W., & Hwang, K. Y. (2000) Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34(10), 2786-2790
- Karrasch, B. Parra, O., Cid, H., Mehrens, M., Pacheco, P., Urrutia., Valdovinos., & Zaror, C. (2006) Effects of pulp and paper mill effluents on the microplankton and microbial self-purification capabilities of the Biobio River, Chile. *Science of The Total Environment*, 359 (1-3), 194-208
- Kavitha, V., & Palanivelu K. (2003) Degradation of 2-Chlorophenol by Fenton and Photo-Fenton Processes—A Comparative Study, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38:7, 1215-1231, DOI: 10.1081/ESE-120021121
- Kavitha, V., & Palanivelu K. (2004) The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55 (9), 1235-1243
- Kaza M., Mankiewicz-Boczek, J., Izydorczyk, K., & Sawicki, J. (2007). Toxicity Assessment of Water Samples from Rivers in Central Poland Using a Battery of Microbiotests – a Pilot Study. *Polish Journal of Environmental Studies* 16(1): 81-89.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D., (2009) Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.* 35, 402–417
- Kolasińska, J., Bielińska, M., & Nałęcz-Jawecki, G. (2010). Assessment of fluoroquinolones toxicity with application to Lemna minor microbioassay. *Fresenius Environmental Bulletin* 19(8): 1453-1457
- Kuo, W.H. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26, 881-886.
- Laat, J.D., Le, G.T., & Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55 5, 715-23
- Lal, K., & Garg, A. (2017). Utilization of dissolved iron as catalyst during Fenton-like oxidation of pretreated pulping effluent. *Process Safety and Environmental Protection*, III, 766-774. doi: 10.1016/j.psep.2017.09.005
- Lin, S.H., Lo, C.C., 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.* 31 (8), 2050–2056
- Martínez N., Fernández, J., Segura, X., & Ferrer, A. (2003). Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, B101, 315-322. doi: 10.1016/S0304-3894(03)00207-3
- Merayo, N., Hermosilla, D., Blanco, L., Cortijo, L., & Blanco, Á. (2013). Assessing the application of advanced oxidation processes, and their combination with biological treatment, to effluents from pulp and paper industry. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 420-427. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.09.005
- Morais, A., Munteer, A., Silveira, D. (2008). Improvement of eucalyptus bleached kraft pulp effluent treatment through combined ozone-biological treatment. *Tappi Journal*, 7, pp. 26-32.

- Morais, J. & Zamora, P. (2005) Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, B123, pp.181-186. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.03.041
- Müller, G.M. (2003). Sense or no-sense of the sum parameter for water soluble "adsorbable organic halogens" (AOX) and "absorbed organic halogens" (AOX-S18) for the assessment of organohalogens in sludges and sediments. *Chemosphere*, 52 2, 371-9.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classical Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials B*, 98, 33-50.
- Noshadi, I., Amin, N. A. S., & Parnas, R. (2012) Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM). *Fuel*, 94, 156-164
- Nogueira, R., & Guimarães, J. (2000) Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. *Water Research*, 34(3), 895-901 [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00193-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00193-1)
- Nogueira, R., Trovó A., Silva, M., & Villa, R. (2007) Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, Vol. 30, No. 2, 400-408
- Noma, Y., Yamane, S., & Kida, A. (2001). Adsorbable organic halides (AOX), AOX formation potential, and PCDDs/DFs in landfill leachate and their removal in water treatment processes. *Journal Mater Cycles Management*, 3, 126-134.
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, A. J. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. *Science of Total Environment*, 409, 4141-4166. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061
- Patel, U.D., & Suresh, S. (2008). Electrochemical treatment of pentachlorophenol in water and pulp bleaching effluent. *Separation and Purification Technology*, 61, 115-122. 10.1016/j.seppur.2007.10.004.
- Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, A. J., Domènech, X., & Peral, J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 63-74.
- Pérez, M., Torrades, F., Peral, J., Lizama, C., Bravo, C., Casas S., Freer, J., & Mansilla, D. H. (2001). Multivariate approach to photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33, 89-96.
- Pignatello, J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006) Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84
- Pokhrel, D. & Viraraghavan, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater- a review. *Science of the Total Environment*, 333, 37-58. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.05.017
- Primo, O., Rivero, M. Ortiz, I. (2008). Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, 153, pp.834 - 842. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.053
- Qureshi, T., & Kim, Y. (2006). UV-Oxidative treatment of bio-refractory organic halogens in leachate: Comparison between UV/O₃, UV/H₂O₂, and UV/H₂O₂/O₃ processes. *Environmental Engineering Research*, Vol.11, No.2, 84-90.

- Ranganathan, K., Jeyapaul, S. & Sharma, C. D. (2007). Assessment of water pollution in different bleaching based paper manufacturing and textile dyeing industries in India. *Environmental Monitoring Assessment*, 134, 363-372. doi: 10.1007/s10661-007-9628-z
- Rivas, F. J., Carbajo, M., Beltrán, F., Gimeno, O., & Frades, J., 2008. Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites. *Journal of Hazardous Materials*, 155, pp.407-414.
- Savant, D., Abdul-Rahman, R. & Ranade, D. (2006). Anaerobic Degradation of Adsorbable Organic Halides (AOX) from Pulp and Paper Industry Wastewater. *Bioresource technology*. 97. 1092-104. 10.1016/j.biortech.2004.12.013.
- Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Simon, E., & Gracia-Ochoa, F. (2007) Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 146(3), 595-601
- Sarrai, A. E., Hanini, S., Merzouk, N. K., Tassalit, D., Szabó, T., Hernádi, K. & Nagy, László (2016) Using Central Composite Experimental Design to Optimize the Degradation of Tylosin from Aqueous Solution by Photo-Fenton Reaction. *Materials*, 9, 428. 10.3390/ma9060428.
- Sharma, S., Ruparelia, J., Patel, M. (2011). A general review on Advanced Oxidation Processes for wastewater treatment. *International Conference on Current Trends In Technology*, 8-10 dezembro, pp. 82 481.
- Sinha, A., Chakrabarti, S., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S. & Ray, P. (2006). Oxidative Degradation of Strong Acetic Acid Liquor in Wastewater Emanating from Hazardous Industries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(10) 3101-3107, DOI:10.1021/ie0606136.
- Sridhar, R., Venkatachalam, S., Victor, P. & Prakash Maran, J. (2011). Treatment of pulp and paper industry bleaching effluent by electrocoagulant process. *Journal of hazardous materials*. 186. 1495-502. 10.1016/j.jhazmat.2010.12.028.
- Stephenson, R., & Duff, S. (1996) Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent—I. Removal of carbon, colour and turbidity. *Water Research*, 30, 781-792. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00213-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00213-8)
- Stringer, R., & Johnston, P. (2001) *Chlorine and the Environment: An Overview of the Chlorine Industry*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers
- Taseli, B., Gokcay, C., & Taşeli, H. (2004). Upflow column reactor design for dechlorination of chlorinated pulping wastes by *Penicillium camemberti*, *Journal of Environmental Management* 72: 175_179.
- Tarlan, E., Dilek, F. & Yetis, U. (2002) Effectiveness of algae in the treatment of a wood-based pulp and paper industry wastewater. *Bioresource Technology*, 84(1), 1-5
- Teófilo, R., & Ferreira, M. (2006) Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova*, 29(2), 338-350. <https://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000200026>
- Toczyłowska-Mamińska, R. (2017). Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 764–772. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.021

- Torrades, F., & García-Montaño, J. (2014). Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions. *Dyes and Pigments*, 100, 184-189. doi: 10.1016/j.dyepig.2013.09.004
- Torrades, F., Saiz, S., & García-Hortal, J. (2011). Using central composite experimental design to optimize the degradation of black liquor by Fenton reagent. *Desalination*, 268, 97-102. doi: 10.1016/j.desal.2010.10.003
- Umar, M., Aziz, H., & Yusoff, M. (2010). Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management*, 30, 2113-2121. doi: 10.1016/j.wasman.2010.07.003
- Van Aken, P., Eyck, K., Degréve, J., Liers, & Layten, J. (2013) COD and AOX Removal and Biodegradability Assessment for Fenton and O₃/UV Oxidation Processes: A Case Study from a Graphical Industry Wastewater. *The Journal of the International Ozone Association*, 35, pp. 16-21. doi: 10.1080/01919512.2013.720552
- Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8, 125-131.
- Wang, S. (2008) A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, 76(3), 714-720, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.01.012>
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016) A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1):762–787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- Wilson, D. G., & Holloran, M. F. (1992). Decrease of AOX with various external effluent treatments. *Pulp & paper Canada*. 93, 12, 372-378. <http://infohouse.p2ric.org/ref/29/28943.pdf>
- Xie, Y., Chen, L. & Liu, R. (2016) Oxidation of AOX and organic compounds in pharmaceutical wastewater in RSM-optimized-Fenton system. *Chemosphere*, 155, 217
- Yeber, M., Rodríguez, J., Freer, J., Baez, J., Durán, N., & Mansilla, H. (1999). Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. *Chemosphere*, Vol.39, No.10, 1679-1688.

Anexo A

Matriz de experiências do DCCR de 2 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de Fenton e a respectiva remoção de CQO obtida experimentalmente e prevista pelo modelo. $C_{CQO, inicial}=4162$ mg/L; $T=60 \pm 2^{\circ}C$, $pH=2,3 \pm 0,2$ e tempo de tratamento de 5 min.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis naturais		CQO mg/L	y	\hat{y}	e
	X ₁	X ₂	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM		Remoção de CQO %		
1	-1	-1	57,9	3,2	2641	36,5	36,3	0,2
2	+1	-1	217,1	3,2	2314	44,4	36,1	8,3
3	-1	+1	57,9	13,8	2380	42,8	40,3	2,5
4	+1	+1	217,1	13,8	2437	41,4	40,1	1,3
5	-1,41	0	25,0	8,5	2888	30,6	31,2	-0,6
6	+1,41	0	250,0	8,5	3105	25,4	30,9	-5,5
7	0	-1,41	137,5	1,0	2583	37,9	42,6	-4,7
8	0	+1,41	137,5	16	2216	46,8	48,2	-1,4
9	0	0	137,5	8,5	2689	35,4	35,1	0,3
10	0	0	137,5	8,5	3076	26,1	35,1	-9
11	0	0	137,5	8,5	2341	43,8	35,1	8,7

Com y , \hat{y} e e correspondendo, respetivamente, à remoção de CQO obtida experimentalmente, à remoção de CQO prevista pelo modelo polinomial e à diferença residual entre os valores experimentais e os valores previstos.

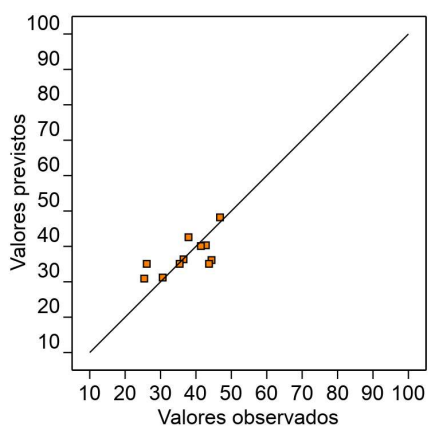
Parâmetros estatísticos R^2 , $R^2_{ajustado}$ e QMR do ajuste de modelos de regressão polinomial aos resultados das experiências relativos à remoção de CQO pelo processo de Fenton para duas variáveis independentes.

Modelo de Regressão	R^2	$R^2_{ajustado}$	QMR
Linear	0,06	0,00	64,19
Linear com interação	0,09	0,00	70,27
Quadrático	0,48	0,13	47,68
Quadrático com interação	0,51	0,03	52,89

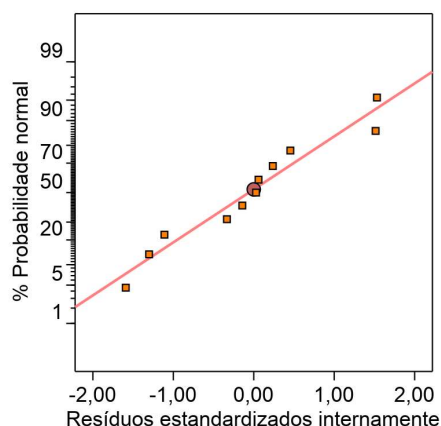
Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais relativos à remoção de CQO pelo processo de Fenton para duas variáveis independentes.

Fator	SQ	GL	QM	F-Value	p-Value	Significância
Modelo	259,12	4	64,78	1,36	0,3499	
[H ₂ O ₂]	0,09	1	0,09	0,0019	0,9667	
[H ₂ O ₂] ²	22,69	1	22,69	0,4759	0,5160	
[Fe ²⁺]	31,56	1	31,56	0,6619	0,4470	
[Fe ²⁺] ²	150,70	1	150,70	3,1608	0,1257	
Resíduo	286,07	6	47,68			
SQ total	545,19	10		R ² =0,48	R ² _{ajustado} =0,13	

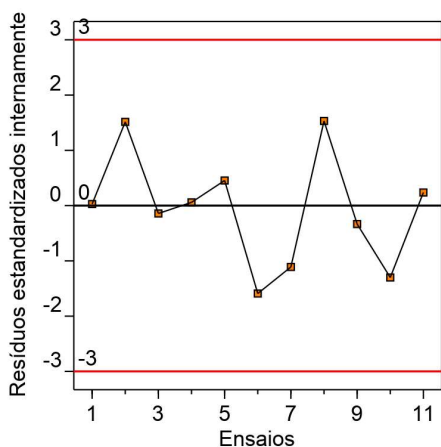
Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos estandardizados: (a) comparação da eficiência de remoção obtida experimentalmente e prevista pelo modelo; (b) distribuição normal dos resíduos estandardizados; (c) distribuição dos resíduos estandardizados em função dos ensaios; (d) distribuição dos resíduos estandardizados em relação à eficiência de remoção prevista pelo modelo



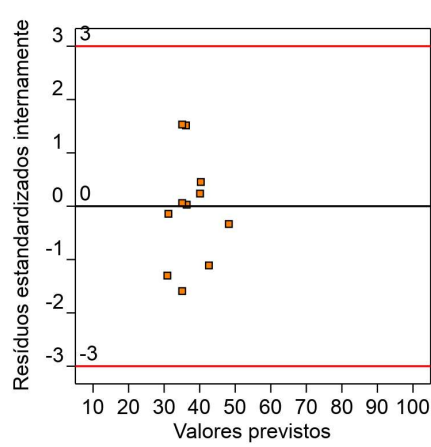
(a)



(b)



(c)



(d)

Anexo B

Matriz de experiências do DCCR de 3 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de Fenton e a respectiva remoção de CQO obtida experimentalmente e prevista pelo modelo. $C_{CQO, inicial} = 4162 \text{ mg/L}$, $T = 60 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,3 \pm 0,2$

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis naturais			CQO mg/L	y	\hat{y}	e
	X ₁	X ₂	X ₃	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM	t min		Remoção de CQO %		
1	-1	-1	-1	70,5	4,0	10,1	2769	33,5	37,9	-4,4
2	+1	-1	-1	204,5	4,0	10,1	2568	38,3	35,2	3,1
3	-1	+1	-1	70,5	13,0	10,1	2497	40,7	41,0	-0,3
4	+1	+1	-1	204,5	13,0	10,1	3213	22,8	25,8	-3,0
5	-1	-1	+1	70,5	4,0	24,9	2663	36,0	34,2	1,8
6	+1	-1	+1	204,5	4,0	24,9	2468	40,7	40,8	-0,1
7	-1	+1	+1	70,5	13,0	24,9	2797	32,8	37,0	-4,2
8	+1	+1	+1	204,5	13,0	24,9	2737	34,2	31,0	3,2
9	-1,68	0	0	25,0	8,5	17,5	2794	32,9	28,8	4,1
10	+1,68	0	0	250,0	8,5	17,5	3368	19,1	21,5	-2,4
11	0	-1,68	0	137,5	1,0	17,5	2512	39,6	40,4	-0,8
12	0	+1,68	0	137,5	16,0	17,5	2613	37,2	34,8	2,4
13	0	0	-1,68	137,5	8,5	5,0	2256	45,8	43,2	2,6
14	0	0	+1,68	137,5	8,5	30,0	2348	43,6	44,6	-1
15	0	0	0	137,5	8,5	17,5	2307	44,6	38,1	6,5
16	0	0	0	137,5	8,5	17,5	2679	35,6	38,1	-2,5
17	0	0	0	137,5	8,5	17,5	2751	33,9	38,1	-4,2

Com y , \hat{y} e e correspondendo, respetivamente, à remoção de CQO obtida experimentalmente, à remoção de CQO prevista pelo modelo polinomial e à diferença residual entre os valores experimentais e os valores previstos.

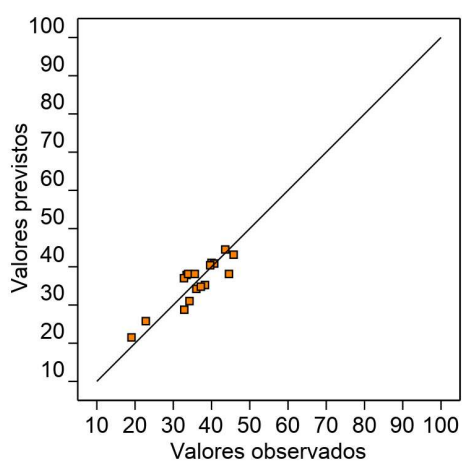
Parâmetros estatísticos R^2 , $R^2_{ajustado}$ e QMR do ajuste de modelos de regressão polinomial aos resultados das experiências relativos à remoção de CQO pelo processo de Fenton para três variáveis independentes.

Modelo de Regressão	R^2	$R^2_{ajustado}$	QMR
Linear	0,13	0,00	51,97
Linear com interação	0,29	0,00	55,32
Quadrático	0,62	0,40	29,46
Quadrático com interação	0,78	0,49	24,60

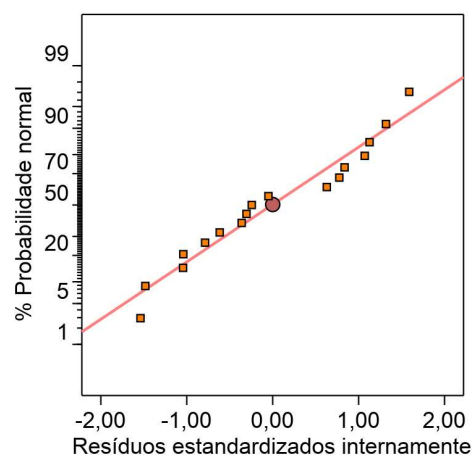
Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais relativos à remoção de CQO pelo processo de Fenton para três variáveis independentes.

Fator	SQ	GL	QM	F-Value	p-Value	Significância
Modelo	606,99	9	67,44	2,73	0,099	
[H ₂ O ₂]	63,38	1	63,38	2,58	0,1525	
[H ₂ O ₂] ²	237,43	1	237,43	9,65	0,0172	✓
[Fe ²⁺]	38,01	1	38,01	1,54	0,2539	
[Fe ²⁺] ²	0,38	1	0,38	0,02	0,9041	
t	2,19	1	2,19	0,09	0,7743	
t ²	46,65	1	46,65	1,90	0,2109	
[H ₂ O ₂]. [Fe ²⁺]	79,57	1	79,57	3,23	0,1151	
[H ₂ O ₂]. t	42,74	1	42,74	1,74	0,2290	
[Fe ²⁺].t	0,07	1	0,07	0,002	0,9600	
Resíduo	172,20	7	24,60			
SQ total	779,19	16		R ² =0,78	R ² _{ajustado} =0,49	

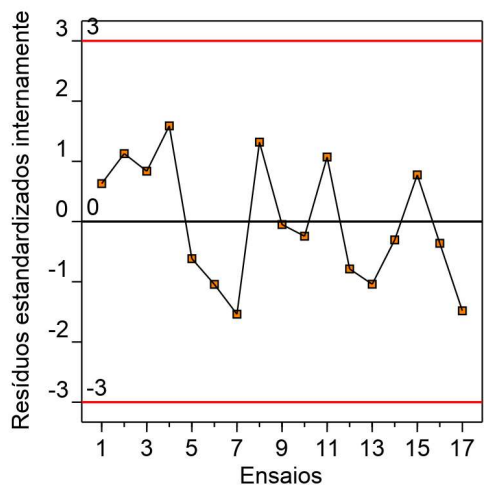
Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos estandardizados: (a) comparação da eficiência de remoção obtida experimentalmente e prevista pelo modelo; (b) distribuição normal dos resíduos estandardizados; (c) distribuição dos resíduos estandardizados em função dos ensaios; (d) distribuição dos resíduos estandardizados em relação à eficiência de remoção de CQO prevista pelo modelo



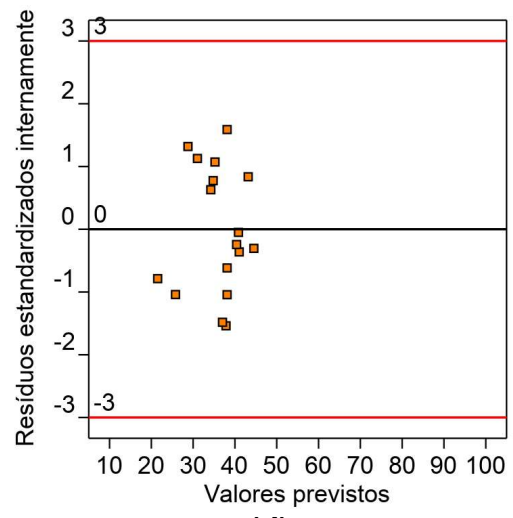
(a)



(b)



(c)



(d)

Anexo C

Matriz de experiências do DCCR de 2 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de Fenton e a respetiva intensidade de cor obtida experimentalmente e prevista pelo modelo. $Cor_{, inicial}=1288,2$ Pt-Co; $T=60 \pm 2^{\circ}C$, $pH=2,3 \pm 0,2$ e 5 min de tempo de tratamento.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis naturais		y	\hat{y}	e
	X ₁	X ₂	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM	Cor Pt-Co		
1	-1	-1	57,9	3,2	1288,8	1377,7	-88,9
2	+1	-1	217,1	3,2	704,7	680,2	24,5
3	-1	+1	57,9	13,8	2607,8	2666,2	-58,4
4	+1	+1	217,1	13,8	1257,5	1202,6	54,9
5	-1,41	0	25,0	8,5	2710,2	2613,0	97,2
6	+1,41	0	250,0	8,5	1022,6	1085,9	-63,3
7	0	-1,41	137,5	1,0	510,7	472,3	38,4
8	0	+1,41	137,5	16	1749,0	1753,6	-4,6
9	0	0	137,5	8,5	797,4	797,4	0,0
10	0	0	137,5	8,5	*	-	-
11	0	0	137,5	8,5	*	-	-

Com y , \hat{y} e e correspondendo, respetivamente, à intensidade de cor obtida experimentalmente, à intensidade de cor prevista pelo modelo polinomial e à diferença residual entre os valores experimentais e os valores previstos. * Estes ensaios não foram realizados;

Nota-se que a falta dos ensaios 10 e 11 impedem a inferência estatística, pelo que os resultados foram aproximados ao modelo mais complexo de forma a não eliminar interações importantes e a sua análise deve assentar numa base mais qualitativa.

Anexo D

Matriz de experiências do DCCR de 3 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de Fenton e a respetiva remoção de CQO obtida experimentalmente e prevista pelo modelo. $Cor_{inicial} = 1288,2$ Pt-Co; $T = 60 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,3 \pm 0,2$

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis naturais			y	\hat{y}	e
	X ₁	X ₂	X ₃	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM	t min	Cor Pt-Co		
1	-1	-1	-1	70,5	4,0	10,1	1922	1814	108
2	+1	-1	-1	204,5	4,0	10,1	1227	686	541
3	-1	+1	-1	70,5	13,0	10,1	4235	3536	699
4	+1	+1	-1	204,5	13,0	10,1	1758	1416	342
5	-1	-1	+1	70,5	4,0	24,9	2045	1954	91
6	+1	-1	+1	204,5	4,0	24,9	797	1063	-266
7	-1	+1	+1	70,5	13,0	24,9	3375	3483	-108
8	+1	+1	+1	204,5	13,0	24,9	1922	1598	324
9	-1,68	0	0	25,0	8,5	17,5	3273	3534	-261
10	+1,68	0	0	250,0	8,5	17,5	652	1005	-353
11	0	-1,68	0	137,5	1,0	17,5	366	442	-76
12	0	+1,68	0	137,5	16,0	17,5	1777	2324	-547
13	0	0	-1,68	137,5	8,5	5,0	1308	2099	-791
14	0	0	+1,68	137,5	8,5	30,0	2556	2371	185
15	0	0	0	137,5	8,5	17,5	2300	2187	113
16	0	0	0	137,5	8,5	17,5	*	-	-
17	0	0	0	137,5	8,5	17,5	*	-	-

Com y , \hat{y} e e correspondendo, respetivamente, à intensidade de cor obtida experimentalmente, à intensidade de cor prevista pelo modelo polinomial e à diferença residual entre os valores experimentais e os valores previstos. * Estes ensaios não foram realizados;

Nota-se que a falta dos ensaios 16 e 17 impedem a inferência estatística, pelo que os resultados foram aproximados ao modelo mais complexo de forma a não eliminar interações importantes e a sua análise deve assentar numa base mais qualitativa.

Anexo E

Matriz de experiências do DCCR de 2 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton e a respectiva remoção de CQO obtida experimentalmente e prevista pelo modelo. $C_{CQO, inicial}=3149,9$ mg/L; $T=60 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}=2,3 \pm 0,2$ e tempo de tratamento de 5 min.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis naturais		CQO mg/L	y	\hat{y}	e
	X ₁	X ₂	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM		Remoção de CQO %		
1	-1	-1	57,9	3,2	2205	30,0	30,1	-0,1
2	+1	-1	217,1	3,2	1701	54,0	41,7	12,3
3	-1	+1	57,9	13,8	230	7,3	14,5	-7,2
4	+1	+1	217,1	13,8	1685	53,5	48,3	5,2
5	-1,41	0	25,0	8,5	507	16,1	9,9	6,2
6	+1,41	0	250,0	8,5	967	30,7	42,0	-11,3
7	0	-1,41	137,5	1,0	1169	37,1	44,6	-7,5
8	0	+1,41	137,5	16	1282	40,7	38,2	2,5
9	0	0	137,5	8,5	1188	37,7	36,2	1,5
10	0	0	137,5	8,5	1131	35,9	36,2	-0,3
11	0	0	137,5	8,5	1106	35,1	36,2	-1-1

Com y , \hat{y} e e correspondendo, respetivamente, à remoção de CQO obtida experimentalmente, à remoção de CQO prevista pelo modelo polinomial e à diferença residual entre os valores experimentais e os valores previstos.

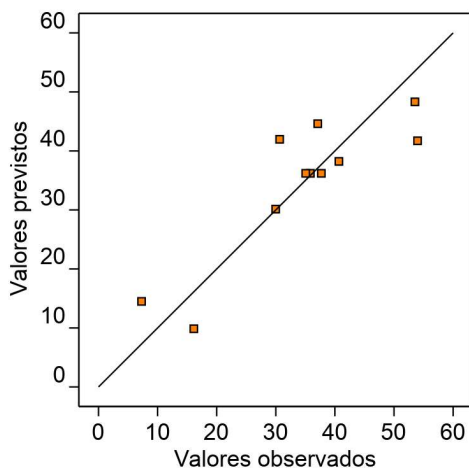
Parâmetros estatísticos R^2 , $R^2_{ajustado}$ e QMR do ajuste de modelos de regressão polinomial aos resultados das experiências relativos à remoção de CQO pelo processo de foto-Fenton para duas variáveis independentes.

Modelo de Regressão	R^2	$R^2_{ajustado}$	QMR
Linear	0,56	0,45	105,25
Linear com interação	0,62	0,46	102,62
Quadrático	0,69	0,49	98,13
Quadrático com interação	0,76	0,51	93,03

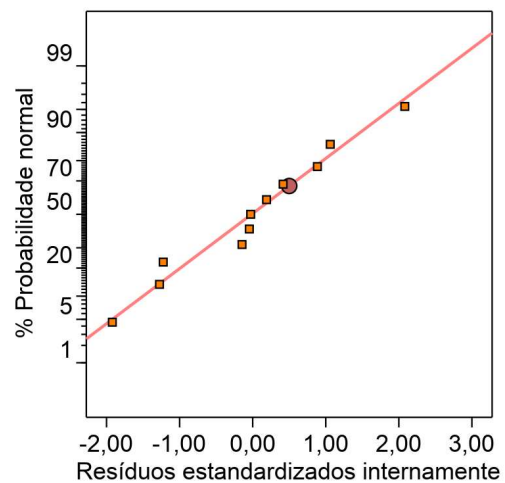
Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais relativos à remoção de CQO pelo processo de foto-Fenton para duas variáveis independentes.

Fator	SQ	GL	QM	F-Value	p-Value	Significância
Modelo	1447,5	5	289,49	3,13	0,1182	
[H₂O₂]	1030,37	1	1030,37	11,08	0,0208	✓
[H₂O₂]²	148,75	1	148,75	1,60	0,2618	
[Fe²⁺]	40,21	1	40,21	0,43	0,5400	
[Fe²⁺]²	37,34	1	37,34	0,40	0,5542	
[H₂O₂] [Fe²⁺]	123,65	1	123,65	1,33	0,3011	
Resíduo	465,14	5	93,03			
SQ total	1912,59			R ² =0,76	R ² _{ajustado} =0,51	

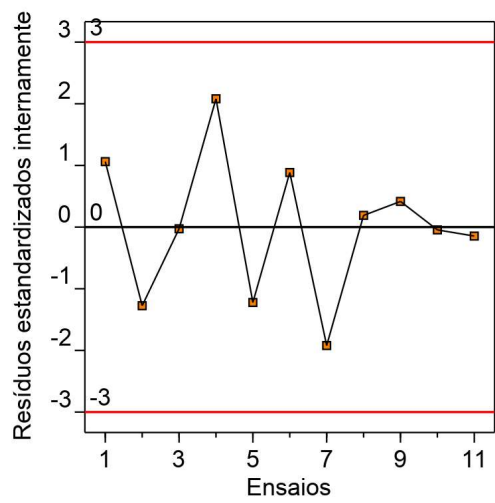
Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos estandardizados: (a) comparação da eficiência de remoção obtida experimentalmente e prevista pelo modelo; (b) distribuição normal dos resíduos estandardizados; (c) distribuição dos resíduos estandardizados em função dos ensaios; (d) distribuição dos resíduos estandardizados em relação à eficiência de remoção de CQO prevista pelo modelo



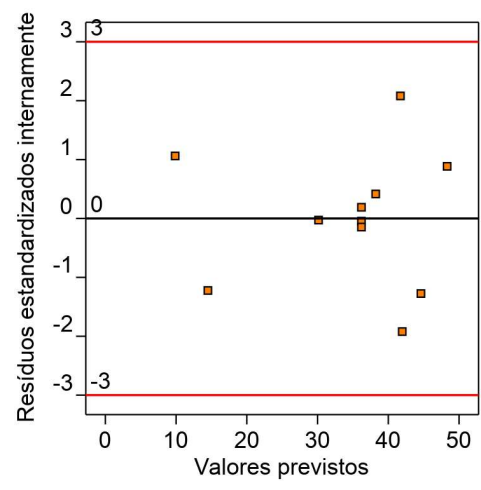
(a)



(b)



(c)



(d)

Anexo F

Matriz de experiências do DCCR de 3 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton e a respectiva remoção de CQO obtida experimentalmente e prevista pelo modelo. $C_{CQO, inicial} = 3149,9$ mg/L; $T = 60 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,3 \pm 0,2$

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis naturais			CQO mg/L	y	\hat{y}	e
	X ₁	X ₂	X ₃	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM	t min		Remoção de CQO %		
1	-1	-1	-1	70,5	4,0	10,1	12,6	21,5	-8,9	
2	+1	-1	-1	204,5	4,0	10,1	33,7	42,1	-8,4	
3	-1	+1	-1	70,5	13,0	10,1	14,8	17,9	-3,1	
4	+1	+1	-1	204,5	13,0	10,1	31,2	38,5	-7,3	
5	-1	-1	+1	70,5	4,0	24,9	17,3	24,7	-7,4	
6	+1	-1	+1	204,5	4,0	24,9	39,5	45,4	-5,9	
7	-1	+1	+1	70,5	13,0	24,9	19,6	21,2	-1,6	
8	+1	+1	+1	204,5	13,0	24,9	41,1	41,8	-0,7	
9	-1,68	0	0	25,0	8,5	17,5	8,1	0,8	7,3	
10	+1,68	0	0	250,0	8,5	17,5	43,5	35,4	8,1	
11	0	-1,68	0	137,5	1,0	17,5	56,5	43,3	13,2	
12	0	+1,68	0	137,5	16,0	17,5	39,8	37,4	2,4	
13	0	0	-1,68	137,5	8,5	5,0	47,0	35,8	11,2	
14	0	0	+1,68	137,5	8,5	30,0	45,2	41,2	4,0	
15	0	0	0	137,5	8,5	17,5	43,6	43,0	0,6	
16	0	0	0	137,5	8,5	17,5	38,4	43,0	-4,6	
17	0	0	0	137,5	8,5	17,5	44,2	43	1,2	

Com y , \hat{y} e e correspondendo, respetivamente, à remoção de CQO obtida experimentalmente, à remoção de CQO prevista pelo modelo polinomial e à diferença residual entre os valores experimentais e os valores previstos.

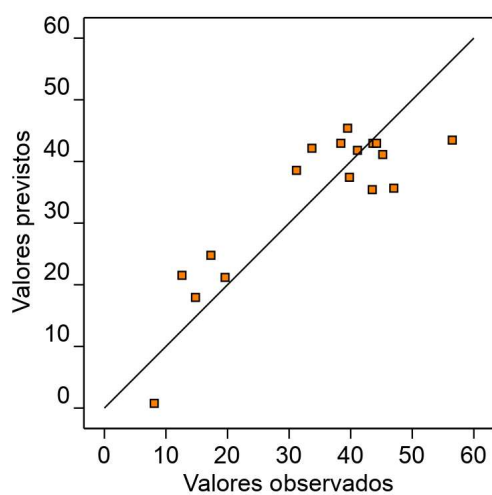
Parâmetros estatísticos R^2 , $R^2_{ajustado}$ e QMR do ajuste de modelos de regressão polinomial aos resultados das experiências relativos à remoção de CQO pelo processo de foto-Fenton para três variáveis independentes.

Modelo de Regressão	R^2	$R^2_{ajustado}$	QMR
Linear	0,48	0,36	129,45
Linear com interação	0,48	0,17	167,21
Quadrático	0,76	0,62	76,89
Quadrático com interação	0,76	0,46	108,32

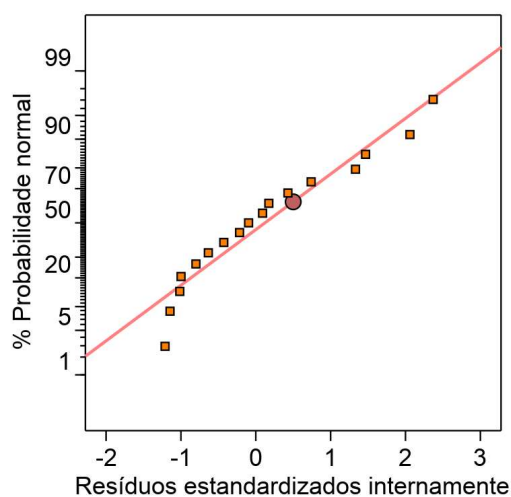
Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais relativos à remoção de CQO pelo processo de foto-Fenton para três variáveis independentes.

Fator	SQ	GL	QM	F-Value	p-Value	Significância
Modelo	2443,27	6	407,21	5,28	0,0107	✓
[H₂O₂]	1450,25	1	1450,25	18,8611	0,0015	✓
[H₂O₂]²	875,88	1	875,88	11,3911	0,0071	✓
[Fe²⁺]	43,32	1	43,32	0,5634	0,4702	
[Fe²⁺]²	10,04	1	10,04	0,1305	0,7254	
t	35,83	1	35,83	0,4659	0,5104	
t²	28,53	1	28,53	0,3711	0,5560	
Resíduo	768,91	10	76,89			
SQ total	3212,18			R ² =0,76	R ² _{ajustado} =0,62	

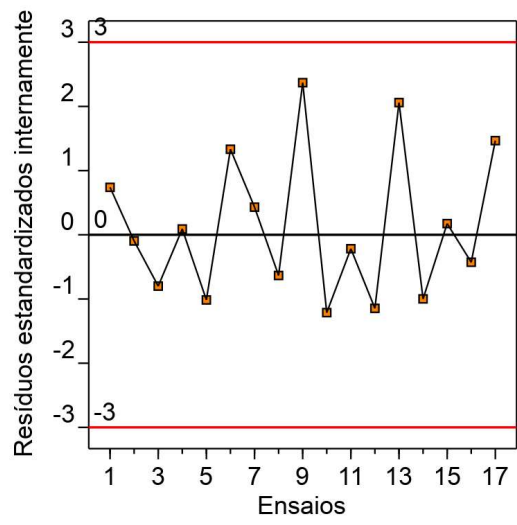
Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos estandardizados: (a) comparação da eficiência de remoção obtida experimentalmente e prevista pelo modelo; (b) distribuição normal dos resíduos estandardizados; (c) distribuição dos resíduos estandardizados em função dos ensaios; (d) distribuição dos resíduos estandardizados em relação à eficiência de remoção de CQO prevista pelo modelo



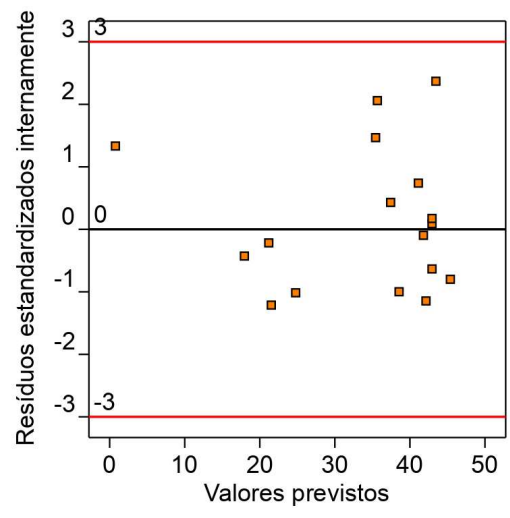
(a)



(b)



(c)



(d)

Anexo G

Matriz de experiências do DCCR de 2 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton e a respectiva remoção de CBO₅ obtida experimentalmente e prevista pelo modelo. C_{CBO₅}, inicial=170,0 mg/L; T=60 ± 2°C, pH=2,3 ± 0,2; e tempo de tratamento de 5 min.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis naturais		CBO ₅ mg/L	y	ŷ	e
	X ₁	X ₂	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM		Remoção de CBO ₅ %		
1	-1	-1	57,9	3,2	77,6	54,4	41,7	12,7
2	+1	-1	217,1	3,2	32,0	81,2	70,7	10,5
3	-1	+1	57,9	13,8	76,6	55,0	58,3	-3,3
4	+1	+1	217,1	13,8	51,5	69,7	87,4	-17,7
5	-1,41	0	25,0	8,5	103,8	38,9	45,3	-6,4
6	+1,41	0	250,0	8,5	14,3	91,6	86,3	5,3
7	0	-1,41	137,5	1,0	110,5	35,0	51,0	-16,0
8	0	+1,41	137,5	16	17,4	89,8	74,8	15,0
9	0	0	137,5	8,5	26,7	84,3	79,1	5,2
10	0	0	137,5	8,5	46,4	72,7	79,1	-6,4
11	0	0	137,5	8,5	33,7	80,2	79,1	1,1

Com y, ŷ e e correspondendo, respectivamente, à remoção de CBO₅ obtida experimentalmente, à remoção de CBO₅ prevista pelo modelo polinomial e à diferença residual entre os valores experimentais e os valores previstos.

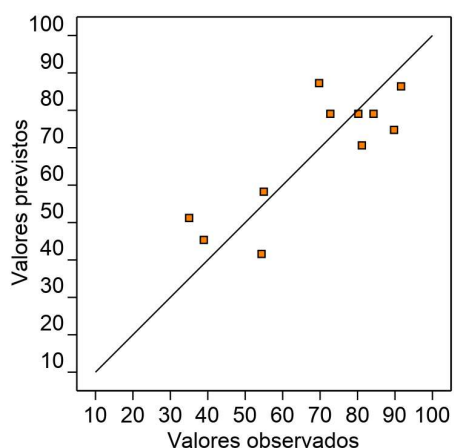
Parâmetros estatísticos R², R²_{ajustado} e QMR do ajuste de modelos de regressão polinomial aos resultados das experiências relativos à remoção de CBO₅ pelo processo de foto-Fenton para duas variáveis independentes.

Modelo de Regressão	R ²	R ² _{ajustado}	QMR
Linear	0,57	0,46	210,48
Linear com interação	0,58	0,40	235,39
Quadrático	0,69	0,49	201,34
Quadrático com interação	0,70	0,40	234,38

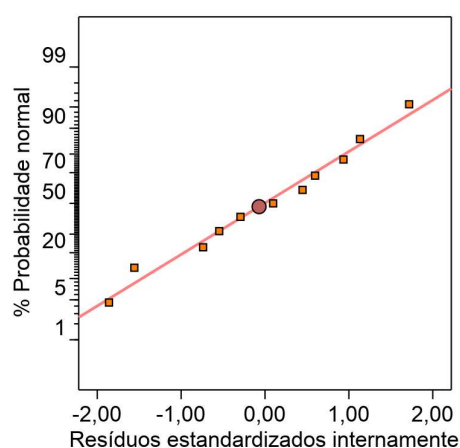
Resultados da ANOVA aplicada aos resultados experimentais relativos à remoção de CBO₅ pelo processo de foto-Fenton para duas variáveis independentes.

Fator	SQ	GL	QM	F-Value	p-Value	Significância
Modelo	2721,76	4	680,44	3,35	0,0911	
[H₂O₂]	1684,40	1	1684,40	8,37	0,0276	✓
[H₂O₂]²	247,83	1	247,83	1,23	0,3097	
[Fe²⁺]	561,56	1	561,56	2,79	0,1459	
[Fe²⁺]²	365,28	1	365,28	1,81	0,2266	
Resíduo	1208,02	6	201,34			
SQ total	3929,78	10		R ² =0,69	R ² _{ajustado} =0,49	

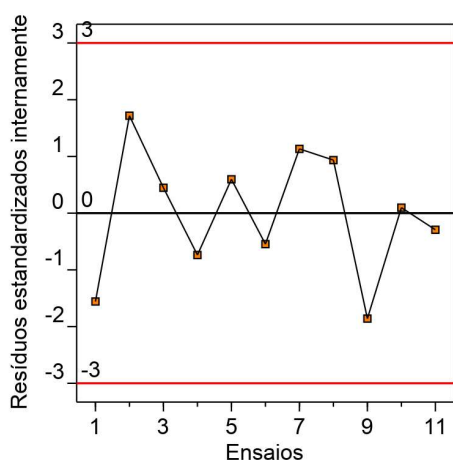
Análise gráfica do ajuste polinomial e dos resíduos estandardizados: (a) comparação da eficiência de remoção obtida experimentalmente e prevista pelo modelo; (b) distribuição normal dos resíduos estandardizados; (c) distribuição dos resíduos estandardizados em função dos ensaios; (d) distribuição dos resíduos estandardizados em relação à eficiência de remoção de CBO₅ prevista pelo modelo



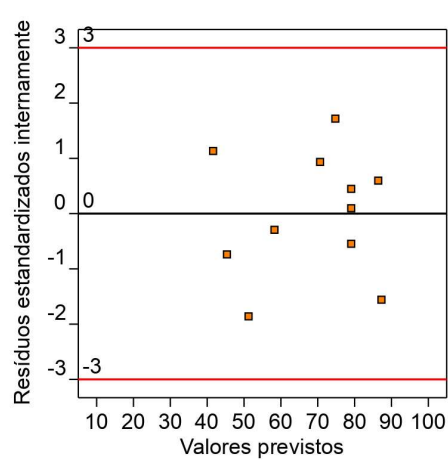
(a)



(b)



(c)



(d)

Anexo H

Matriz de experiências do DCCR de 2 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton e a respetiva intensidade de cor obtida experimentalmente e prevista pelo modelo. $Cor_{inicial}=1288,2$ Pt-Co; $T=60 \pm 2^{\circ}C$; $pH=2,3 \pm 0,2$; e 5 min de tempo de tratamento.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis naturais		y	\hat{y}	e
	X ₁	X ₂	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM	Cor Pt-Co		
1	-1	-1	57,9	3,2	858,8	1032,1	-173,3
2	+1	-1	217,1	3,2	858,3	732,0	126,3
3	-1	+1	57,9	13,8	2086,2	2231,4	-145,2
4	+1	+1	217,1	13,8	797,4	643,0	154,4
5	-1,41	0	25,0	8,5	2249,5	2028,2	221,3
6	+1,41	0	250,0	8,5	490,3	692,6	-202,3
7	0	-1,41	137,5	1,0	633,6	610,0	23,6
8	0	+1,41	137,5	16	1349,7	1362,0	-12,3
9	0	0	137,5	8,5	654,1	646,5	7,6
10	0	0	137,5	8,5	*	-	-
11	0	0	137,5	8,5	*	-	-

Com y , \hat{y} e e correspondendo, respetivamente, à intensidade de cor obtida experimentalmente, à intensidade de cor prevista pelo modelo polinomial e à diferença residual entre os valores experimentais e os valores previstos. * Estes ensaios não foram realizados;

Nota-se que a falta dos ensaios 10 e 11 impedem a inferência estatística, pelo que os resultados foram aproximados ao modelo mais complexo de forma a não eliminar interações importantes e a sua análise deve assentar numa base mais qualitativa.

Anexo I

Matriz de experiências do DCCR de 3 fatores aplicada na otimização da remoção de AOX pelo processo de foto-Fenton e a respetiva intensidade de cor obtida experimentalmente e prevista pelo modelo. $Cor_{inicial} = 1288,2$ Pt-Co; $T = 60 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2,3 \pm 0,2$

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis naturais			y	\hat{y}	e
	X ₁	X ₂	X ₃	[H ₂ O ₂] mM	[Fe ²⁺] mM	t min	Cor Pt-Co		
1	-1	-1	-1	70,5	4,0	10,1	940,7	832,3	108,4
2	+1	-1	-1	204,5	4,0	10,1	551,1	863,6	-312,5
3	-1	+1	-1	70,5	13,0	10,1	765,0	753,2	11,8
4	+1	+1	-1	204,5	13,0	10,1	162,7	392,0	-229,3
5	-1	-1	+1	70,5	4,0	24,9	387,9	457,5	-69,6
6	+1	-1	+1	204,5	4,0	24,9	337,3	648,0	-310,7
7	-1	+1	+1	70,5	13,0	24,9	662,6	649,0	13,6
8	+1	+1	+1	204,5	13,0	24,9	39,8	447,1	-407,3
9	-1,68	0	0	25,0	8,5	17,5	1072,1	1254,3	-182,2
10	+1,68	0	0	250,0	8,5	17,5	1717,7	1111,2	606,5
11	0	-1,68	0	137,5	1,0	17,5	470,4	263,2	207,1
12	0	+1,68	0	137,5	16,0	17,5	253,1	29,8	223,3
13	0	0	-1,68	137,5	8,5	5,0	1063,6	958,4	105,2
14	0	0	+1,68	137,5	8,5	30,0	1002,2	688,3	313,9
15	0	0	0	137,5	8,5	17,5	1922,4	2000,5	-78,1
16	0	0	0	137,5	8,5	17,5	*	-	-
17	0	0	0	137,5	8,5	17,5	*	-	-

Com y, \hat{y} e e correspondendo, respetivamente, à intensidade de cor obtida experimentalmente, à intensidade de cor prevista pelo modelo polinomial e à diferença residual entre os valores experimentais e os valores previstos. * Estes ensaios não foram realizados;

Nota-se que a falta dos ensaios 16 e 17 impedem a inferência estatística, pelo que os resultados foram aproximados ao modelo mais complexo de forma a não eliminar interações importantes e a sua análise deve assentar numa base mais qualitativa.