



Universidade de Aveiro

2020

**Luana Marisa
Araújo Sarinho**

**Desenvolvimento de catalisadores a partir de materiais
residuais para aplicação nos processos Fenton**



Universidade de Aveiro

2020

**Luana Marisa
Araújo Sarinho**

Desenvolvimento de catalisadores a partir de materiais residuais para aplicação nos processos Fenton.

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Prof. Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e coorientação do Prof. Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

o júri

Presidente

Prof. ^a Doutora Ana Paula Duarte Gomes
Professora Auxiliar, Universidade de Aveiro

Vogal
(orientadora)

Prof. ^a Doutora Maria Isabel da Silva Nunes
Professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Arguente

Prof. ^a Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar, Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar, um sincero obrigada à minha orientadora, Prof.^a Isabel Nunes, pelo incalculável apoio prestado durante a realização deste trabalho, sobretudo nos períodos mais difíceis onde a motivação e otimismo estiveram sempre presentes.

Ao meu coorientador, Prof. Arlindo Matos, pela ajuda prestada.

Não posso deixar de dirigir um sincero agradecimento ao João Ribeiro, pela partilha de conhecimentos e pela sempre pronta ajuda, sem a qual não teria sido possível atingir com sucesso o objetivo desejado.

No campo pessoal, quero agradecer aos meus amigos por compreenderem todas as minhas ausências e nunca me deixarem sentir perdida. Um obrigada especial aos amigos que acompanharam a minha jornada em Aveiro e que levarei sempre comigo.

Por último, um agradecimento do fundo do coração à minha família por todo o apoio e carinho demonstrado ao longo de todo o percurso pessoal e académico.

palavras-chave

Fenton; catalisador; pó de ferro; efluente D0; AOX.

Resumo

O processo de Fenton e suas variantes (e.g., foto-Fenton) é um processo de oxidação avançado (POA) que surge no seguimento do aparecimento de compostos complexos, como os compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX), em águas residuais domésticas e nos efluentes produzidos pelas indústrias, e na urgente procura pela sua correta degradação. Associados a estes POA estão os consumos de químicos, nomeadamente, peróxido de hidrogénio (H_2O_2 , oxidante) e iões ferrosos (Fe^{2+} , catalisador), e também de energia (sobretudo no foto-Fenton), condicionando uma aplicação industrial mais ampla. Este trabalho tem como principal objetivo a substituição, total ou parcial, do catalisador de ferro (virgem), convencionalmente usado, por materiais residuais ricos em ferro, e avaliar a capacidade catalítica dos mesmos quando aplicados nos processos Fenton para remoção de AOX do efluente da etapa de branqueamento (D0) de uma indústria da pasta e papel. Foram selecionados 6 materiais residuais sólidos como potenciais candidatos à catálise dos processos de Fenton, sendo o pó de ferro aquele que apresentou resultados mais promissores, foi estudado em três variantes do processo de Fenton, i.e., “Fenton homogéneo”, “foto-Fenton homogéneo” e “Fenton heterogéneo”. A substituição da fonte de ferro (virgem) pelo pó de ferro, implicou a existência de uma etapa de lixiviação numa razão lixiviante/sólido (L/S) de 10 L/kg, por um tempo de 10 minutos, a montante da etapa de reação (ou tratamento), cujo lixiviante é precisamente o efluente (D0) que se pretende tratar. A remoção global de AOX nos processos de “Fenton homogéneo”, “foto-Fenton homogéneo” e “Fenton heterogéneo”, por um tempo de tratamento de 10 minutos, foi de 65 %, 74 % e 81 %, respetivamente. Nos processos “Fenton convencionais” a remoção global AOX foi, respetivamente, 92 % e 85 % nos ensaios de Fenton com ferro no estado de oxidação 2^+ e 3^+ , por sua vez nos ensaios foto-Fenton foi de 96 % e 88 %, com ferro no estado de oxidação 2^+ e 3^+ , respetivamente. Estudada a reutilização do pó de ferro com o efluente D0_5, numa razão (L/S)=100 L/kg, por 5 ciclos de lixiviação sucessivos, verificou-se uma remoção média de AOX no final do processo Fenton de 58%. Ao longo dos ensaios experimentais houve a necessidade de utilizar diferentes lotes, quer de pó de ferro quer de efluente D0, tendo comprovado que o lote de efluente D0 é determinante na quantidade de ferro mobilizado para o lixiviante. A estimativa dos custos operacionais dos processos “Fenton modificados” foi inferior quando comparada com os processos “Fenton convencionais”. Nos processos “Fenton modificados” o custo estimado foi de 65 [€/m³_{efluente_tratado}] já no processo “foto-Fenton homogéneo” foi de 69 [€/m³_{efluente_tratado}].

Apesar de se tratar de um trabalho exploratório, os resultados obtidos foram animadores, além disso, permitem um alinhamento com os princípios de uma economia circular, uma vez que está a ser valorizado um resíduo (pó de ferro).

Keywords

Fenton; catalyst; iron powder; effluent D0; AOX;

Abstract

The Fenton process and its variants (eg, photo-Fenton) is an advanced oxidation process (POA) that follows the appearance of complex compounds, such as adsorbable halogenated organic compounds (AOX), in domestic wastewater and in effluents produced by the industries, and in the urgent search for their correct degradation. Associated with these POA are the consumption of chemicals, namely, hydrogen peroxide (H₂O₂, oxidizer) and ferrous ions (Fe²⁺, catalyst), and also energy (especially in photo-Fenton), conditioning a broader industrial application. This work has as main objective the replacement, total or partial, of the iron catalyst (virgin), conventionally used, by residual materials rich in iron, and to evaluate their catalytic capacity when applied in the Fenton processes to remove AOX from the effluent of the bleaching stage (D0) of a pulp and paper industry. Six solid residual materials were selected as potential candidates for the catalysis of Fenton's processes, with iron powder being the one with the most promising results, it was studied in the three variants of the Fenton process, i.e., "homogeneous Fenton", "homogeneous photo-Fenton" and "Heterogeneous Fenton". The replacement of the source of iron (virgin) by iron powder, implied the existence of a leaching step in a leaching/solid ratio (L/S) of 10 L/kg, for a time of 10 minutes, upstream of the reaction (or treatment), whose leacher is precisely the effluent (D0) to be treated. The overall removal of AOX in the "homogeneous Fenton", "homogeneous photo-Fenton" and "heterogeneous Fenton" processes, for a treatment time of 10 minutes, was 65%, 74% and 81%, respectively. In the "conventional Fenton" processes, the overall AOX removal was, respectively, 92% and 85% in the Fenton tests with iron in the oxidation state 2⁺ and 3⁺, in turn in the photo-Fenton tests it was 96% and 88% , with iron in the oxidation state 2⁺ and 3⁺, respectively. Studied the reuse of iron powder with effluent D0_5, in a ratio (L/S) = 100 L / kg, for 5 successive leach cycles, there was an average removal of AOX at the end of the Fenton process of 58%. Throughout the experimental tests there was a need to use different batches, either of iron powder or D0 effluent, having proved that the batch of effluent D0 is determinant in the amount of iron mobilized for the leacher. The estimated operating costs of the "modified Fenton" processes were lower when compared to the "conventional Fenton" processes. In the "modified Fenton" processes the estimated cost was 65 [€/m³_{effluent_treated}] while in the "homogeneous photo-Fenton" process it was 69 [€/m³_{effluent_treated}].

Although this was an exploratory work, the results obtained were encouraging, in addition, they allow an alignment with the principles of a circular economy, since a waste (iron powder) is being valued.

ÍNDICE

Índice.....	ii
Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas.....	vi
Nomenclatura.....	viii
Índices	ix
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e motivação	1
1.2 Objetivos da dissertação.....	3
1.3 Estrutura da dissertação	4
2 Revisão bibliográfica.....	5
2.1 Processos de oxidação avançada: Fenton e foto-Fenton	5
2.1.1 Mecanismos reacionais	10
2.1.2 Variáveis operacionais.....	12
2.1.3 Poluentes "alvo"	14
2.2 Catalisador de ferro	17
2.2.1 Princípios básicos da catálise	18
2.2.2 Materiais ferrosos com propriedades catalíticas	18
2.2.3 Métodos de preparação de materiais com potencial catalítico.....	23
2.3 Conclusão.....	25
3 Materiais e métodos	27
3.1 Caracterização do efluente industrial.....	27
3.2 Amostragem e preparação dos materiais com potencial catalítico	29
3.3 Ensaio preliminares.....	31

3.3.1	Lixiviação	32
3.3.2	Tempo mínimo de lixiviação.....	33
3.3.3	Processos de Fenton.....	36
3.4	Remoção de AOX do efluente D0	40
3.4.1	Fe ²⁺ e Fe ³⁺ comerciais	41
3.4.2	Ferro de origem residual	42
3.5	Reutilização do material residual fonte de ferro	43
3.6	Estimativa dos custos operacionais	47
3.7	Conclusão.....	48
4	Resultados e discussão	51
4.1	Ensaio preliminares	51
4.1.1	Lixiviação	52
4.1.2	Tempo mínimo de lixiviação.....	54
4.1.3	Processos de Fenton.....	56
4.2	Remoção de AOX do efluente D0	63
4.2.1	Lixiviação para mobilização do ferro	63
4.2.2	Processos Fenton.....	66
4.3	Reutilização do material residual fonte de ferro	69
4.4	Estimativa dos custos operacionais	72
4.5	Conclusão.....	74
5	Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros	77
	Referências bibliográficas	80
	Anexo A	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Possível classificação dos processos de oxidação avançada mais comuns. (Adaptado de: Paździo et al. (2019), Miklos et al. (2018) e Poyatos et al. (2010)).	6
Figura 2.2- Exemplos de indústrias emissoras de AOX (Fonte: *(Savant et al., 2006);*(Xie et al., 2016);#(Shomar, 2007)).	15
Figura 3.1- Designação dos diferentes lotes de efluente D0 usados e respetivos materiais ou processos com que foram utilizados neste trabalho.	29
Figura 3.2- Esquema do procedimento experimental adotado nos ensaios de lixiviação.	33
Figura 3.3- Esquema do procedimento experimental adotado nos ensaios de lixiviação para determinação do tempo mínimo.	34
Figura 3.4- Titulação com EDTA para quantificação do ferro no estado de oxidação 3+: (a) solução inicial-cor arroxeadada; (b) solução após a adição de EDTA-cor cinzenta; (c) solução final da titulação-cor amarelada.	35
Figura 3.5-Ensaio realizados para a remoção de AOX do efluente D0, visando avaliar a atividade catalítica do pó de ferro.	41
Figura 3.6 Esquema geral do procedimento experimental adotado para o fornecimento de ferro, com origem em materiais residuais, para nos processos de Fenton e foto-Fenton.	46
Figura 3.7- Preços de materiais e eletricidade considerados na estimativa dos custos operacionais dos processos de Fenton convencional e modificado.	47
Figura 4.1- Concentração de ferro total (solúvel) no eluato resultante da lixiviação de efluente D0 (EF _{D0_2}) e pó de ferro (Pf ₂), a diferentes tempos de contacto.	55
Figura 4.2- Tratamento de Fenton (homogéneo) para remoção de AOX do efluente D0 (EF _{D0_2}), submetido a uma lixiviação prévia de 10 min com pó de ferro (Pf ₂). $AOX_{\text{efluente D0 bruto}} = 31,6 \frac{mg}{L}$; $AOX_{\text{eluato}} = 30,5 \frac{mg}{L}$.	57
Figura 4.3-Concentração de ferro no eluato pré Fenton (inicial) e pós tratamento de Fenton homogéneo (final).	58
Figura 4.6- Tratamento de Fenton (heterogéneo) para remoção de AOX do efluente D0 (EF _{D0_3}), submetido a uma lixiviação prévia de 10 min com pó de ferro (Pf ₃). $AOX_{\text{efluente D0 bruto}} = 46,2 \frac{mg}{L}$.	59

Figura 4.4-Tratamento de foto-Fenton (homogéneo) para remoção de AOX do efluente D0 (Ef _{D0_3}), submetido a uma lixiviação prévia de 10 min com pó de ferro (Pf_3). $AOX_{\text{efluente D0 bruto}} = 46,2 \frac{mg}{L}$; $AOX_{\text{eluato}} = 39,8 \frac{mg}{L}$	60
Figura 4.5- Concentração de ferro no eluato pré foto-Fenton (inicial) e pós tratamento de foto-Fenton homogéneo (final).	62
Figura 4.7 Lote de pó de ferro utilizado e respetivos ensaios experimentais onde os mesmos foram aplicados.....	64
Figura 4.8-Influência do lote de efluente e pó de ferro nas concentrações ferro solúvel do eluato. Tempo de lixiviação de 10 min.	65
Figura 4.9- Influência da etapa de lixiviação na remoção de AOX aplicando diferentes lotes de efluente D0 e pó de ferro;.....	66
Figura 4.10- Comparação dos diferentes cenários submetidos ao processo Fenton com Ef _{D0_4} e ferro de origem residual, lote 3 (PFL_8; PFL_9; PFL_10)) e ferro comercial (FC2+; fFC2+; FC3+; fFC3+) $AOX_{\text{efluente D0 bruto}} = 52,40 \frac{mg}{L}$	68
Figura 4.11- Ensaios submetidos ao tratamento pelo processo Fenton homogéneo. Tempo de lixiviação: 10 min; tempo de tratamento: 10 min.....	
Figura 4.12- Ensaios submetidos ao tratamento pelo processo foto- Fenton homogéneo. Tempo de lixiviação: 10 min; tempo de tratamento: 10 min.....	
Figura 4.13-Reutilização do material residual fonte de ferro ao longo de 5 ciclos de lixiviação com lote de Pf_3 e e Ef _{D0_4} ; $AOX_{\text{efluente D0 bruto}} = 53,56 \frac{mg}{L}$	70
Figura 4.14- Ensaios de reutilização por 5 ciclos consecutivos: (a) Efluente D0_5 pós ensaio de lixiviação; (b) Efluente D0_5 pós separação magnética antes de submetido ao ensaio de Fenton; (c) Efluente D0_5 tratado no ensaios de Fenton	71
Figura A.0.1-Diagrama de Pourbaix (Fonte: (Diagrama de Pourbaix, n.d.).....	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Vantagens e desvantagens dos processos de Fenton e foto-Fenton homogéneos (Adaptado de Arimi et al. (2020)).....	7
Tabela 2.2 -Exemplos da aplicação dos processos de Fenton e de foto-Fenton no tratamento dos efluentes industriais.....	9
Tabela 2.3- Processos de (foto)Fenton com utilização de diferentes fontes de ferro a atuar como catalisadores.	22
Tabela 3.1- Caracterização dos lotes de efluente D0 usados no presente trabalho; $\text{pH} \approx 2,2 \pm 0,2$. 28	
Tabela 3.2- Materiais residuais com potencial catalítico estudados neste trabalho.....	31
Tabela 3.3- Materiais residuais submetidos a um ensaio preliminar de lixiviação.....	32
Tabela 3.4- Referência dos ensaios realizados para determinação do tempo mínimo de tratamento pelos POA, e respetivas condições operacionais.	36
Tabela 3.5- Condições operacionais adotadas nos ensaios de Fenton e foto-Fenton convencional com $E_{f_{D0_4}}$ a um $\text{pH} \approx 2 \pm 0.2$ e 10 min de tratamento.....	41
Tabela 3.6 - Ensaio de tratamento dos eluatos com os processos de Fenton, para remoção de AOX pelos processos de Fenton e foto-Fenton, e respetivas condições operacionais.....	43
Tabela 3.7- Resumo dos ensaios laboratoriais realizados no presente trabalho.	49
Tabela 4.1- Características dos eluatos dos materiais residuais (sólidos) estudados neste trabalho. Tempo de lixiviação de 24 h.....	52
Tabela 4.2- Concentração de ferro nas areias de fundição e no pó de ferro (Pf_1).....	53
Tabela 4.3- Caracterização dos eluatos resultantes da lixiviação de efluente D0 ($E_{f_{D0_2}}$) e pó de ferro (Pf_2), a diferentes tempos de contacto.	54
Tabela 4.4- Concentração de H_2O_2 usada em cada POA; concentrações de ferro solúvel total antes e após cada tratamento POA; concentração de AOX e pH no efluente tratado. $\text{AOX}_{\text{efluente D0 bruto}} = 52,40 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$	67
Tabela 4.5- Estimativa dos custos operacionais dos processos Fenton estudados.....	73

NOMENCLATURA

AA	Absorção atômica
AF	Areias de fundição
AFL	Areias de fundição com latão
AMX	Amoxicilina
AOX	Compostos orgânicos halogenados adsorvíveis
Bc	bio-carvão
BREF	Best Available Techniques (BAT) Reference documents
CBO	Carência Bioquímica de Oxigênio
CQO	Carência Química de Oxigênio
DO	Correspondente ao primeiro estágio de branqueamento da pasta e papel
EF	Efluente
ETA	Estação de Tratamento de Águas
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FC	Fenton convencional
FPC	Lamas que contém carbono poroso magnético
FZV	Ferro zero valente
GC	Grânulos
L/S	Líquido/Sólido
P&P	Pasta e Papel
Pf	Pó de ferro
PF	Pó de ferro submetido aos processos Fenton
POAs	Processos de Oxidação Avançados
TCE	Tricloroetileno
TOC	Carbono Orgânico Total
TSA	Tonelada seca ao ar
VS	Sólidos voláteis

ÍNDICES

D	Digestão
L	Lixiviação

1 INTRODUÇÃO

No presente capítulo será apresentado o enquadramento do tema em estudo nesta dissertação, além da motivação para o desenvolvimento do mesmo. Posteriormente, elecam-se os objetivos do trabalho e a estrutura desta dissertação.

1.1 ENQUADRAMENTO E MOTIVAÇÃO

Ao setor industrial é geralmente atribuído elevadas pegadas ecológicas, nomeadamente derivadas dos consumos de energia e matérias primas, bem como as emissões de poluentes. Há uma necessidade emergente de repensar em abordagens mais atuais, começando com uma procura por modelos de produção mais eficientes, mais limpos, com menos recursos, menos resíduos e menor impacto sobre o ambiente.

Ao longo dos anos tem surgido uma crescente preocupação e procura por alternativas mais sustentáveis de tratamento de águas residuais, e conseqüentemente com menores impactes ambientais. A implementação de melhores práticas ambientais poderá trazer inúmeros benefícios a quem as implemente, e naturalmente uma maior harmonia da relação Homem – Terra.

A preocupação ambiental surge aliada a uma gestão sustentável e uso eficiente dos recursos naturais, sendo esta temática descrita como um dos objetivos presentes na agenda 2030 (ONU, 2016). Uma indústria que alcance um equilíbrio saudável dos produtos químicos e de todos os resíduos utilizados, ao longo do ciclo de vida destes, conseguirá beneficiar a nível económico, ambiental e social.

A economia circular é um conceito estratégico que surge num conjunto de medidas de incentivo à mudança do paradigma económico, procurando preservar a utilidade e valor dos recursos pelo máximo tempo possível, salvaguardando os ecossistemas, o capital financeiro das empresas e a sociedade civil (PME, Economia, & Ar, 2018). Um processo que ocorra com total ou parcial recurso

a materiais que aparentemente já não apresentam valor económico e reintroduzi-los novamente no mercado, permitindo assim uma extensão do seu ciclo de vida, é uma estratégia cada vez mais adotada.

O aparecimento, em águas residuais domésticas e também industriais, de compostos sintéticos complexos de difícil degradação pelos processos de tratamento convencionais, tem constituído um dos grandes desafios impostos à comunidade científica que se dedica à investigação nesta área. Neste contexto, torna-se cada vez mais imprescindível um reforço na investigação, no desenvolvimento tecnológico e na inovação, por novos e eficazes métodos, que eliminem esses compostos de uma forma economicamente viável. Os Processos de Oxidação Avançados (POA) são bastante promissores nesta temática, uma vez que não transferem simplesmente os poluentes de meio, mas, efetivamente, degradam os compostos, mesmos os recalcitrantes, com eficiências elevadas, permitindo que o efluente tratado apresente uma melhor qualidade. Os processos de oxidação avançados, embora façam uso de diferentes sistemas de reação, são todos caracterizados pelo mesmo carácter químico, a geração do radical hidroxilo ($\text{OH}\bullet$), espécie com um elevado potencial de oxidação (2,80 V), muito reativa e não seletiva (Guedes, 2006).

O processo Fenton e suas variantes (e.g., foto-Fenton) é um POA cujas reações químicas são conhecidas por serem muito eficientes na remoção de vários poluentes orgânicos recalcitrantes. Este processo envolve uma mistura de iões ferrosos (Fe^{2+} , catalisador) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2 , oxidante), e a formação de radicais hidroxilo. Estes, por sua vez, atacam e destroem os poluentes orgânicos (Blanco et al., 2014). A decomposição catalítica do H_2O_2 em $\text{OH}\bullet$ é o passo chave da reação de Fenton, e para que esta reação seja acelerada são utilizados iões ferrosos como catalisadores. Comummente são usados recursos naturais como fontes de ferro para a catálise.

O processo de foto-Fenton tem por base os mesmo princípios que o Fenton, contudo distingue-se do anterior pelo uso de radiação UV na degradação dos compostos orgânicos (Pignatello et al., 2007).

Associados a estes POA estão os consumos de químicos (H_2O_2 e ferro) e também de energia (sobretudo no foto-Fenton), condicionando uma aplicação industrial mais ampla.

1.2 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

Após uma etapa de revisão de literatura foi notória a necessidade de tornar os processos de Fenton mais económicos e, sobretudo, que apliquem uma química mais sustentável, pois só assim será possível tornar a sua implementação industrial ainda mais competitiva face aos demais POA.

Conseguir que os processos Fenton e foto-Fenton se encontrem otimizados quanto aos consumos materiais e energéticos favorece a sua competitividade económica. Todavia, a componente ambiental é também uma das parcelas para a sustentabilidade desses processos.

A substituição total ou parcial do ferro, proveniente de recursos naturais, que é utilizado como catalisador no processo Fenton e foto-Fenton promoverá uma economia circular entre vários setores industriais. Além disso, irá contribuir para o alcance das metas nacionais e europeias, cada vez mais restritas no que toca ao descarte de efluentes industriais.

Atualmente, ainda existe pouca informação reportada acerca da viabilidade da substituição do ferro “virgem” (ou produzido a partir do minério), nos processos de Fenton, por ferro proveniente de materiais residuais; sendo este, o grande desafio desta dissertação. Os materiais residuais estudados, como potenciais fontes de ferro, encontram-se na forma sólida. O seu desempenho catalítico, nos processos Fenton e foto-Fenton, foi testado na remoção dos compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX). Estes compostos encontram-se em efluentes de diversas indústrias, como é o caso do efluente resultante do branqueamento da pasta e papel (P&P).

Com este trabalho pretende-se contribuir para a crescente aplicação dos POA nas indústrias, nomeadamente o Fenton e foto-Fenton, e sobretudo, auxiliar no combate à barreira económica atual para a sua aplicação massiva. Ao longo do trabalho experimental, pretende-se manter as condições ótimas já encontradas noutros trabalhos quando aplicado o processo de Fenton convencional, podendo surgir a necessidade de realizar alterações.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação está organizada em cinco capítulos. O primeiro e presente capítulo é o capítulo introdutório, onde é feito o enquadramento do tema e apresentados os objetivos a alcançar.

No segundo capítulo é apresentada uma compilação de informação teórica e prática, nomeadamente dos processos Fenton e os respetivos mecanismos reacionais, para além de noções alusivas a catalisadores de ferro, com o intuito de contextualizar o procedimento e os resultados obtidos, que serão posteriormente apresentados.

O terceiro capítulo descreve os materiais e métodos adotados nos diferentes ensaios experimentais. No quarto capítulo, são apresentados os resultados obtidos ao longo do trabalho laboratorial seguidos de uma análise e discussão. No quinto e último capítulo são deixadas algumas considerações finais, bem como sugestões para trabalhos futuros.

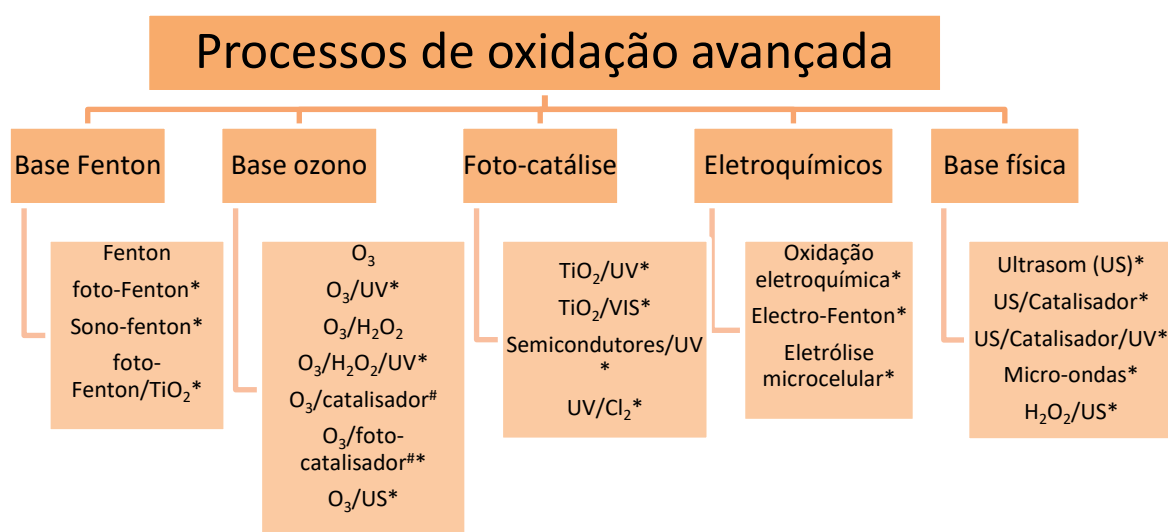
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é feita uma contextualização teórica em temas sobre os quais foi necessário aprofundar conhecimento, quer em termos de conceitos, quer em questões práticas, para o desenvolvimento de uma metodologia de trabalho apropriada para atingir os objetivos definidos para este trabalho. Realizou-se uma pesquisa bibliográfica em revistas científicas, do qual resultou a compilação de alguns dos resultados e conclusões mais relevantes, no que concerne à aplicação dos processos de Fenton e foto-Fenton no tratamento de efluentes de diferentes origens. Também são reportados estudos de otimização dos parâmetros operacionais chave dos referidos POA. Os resultados desta revisão bibliográfica, suportam e enfatizam a pertinência do trabalho desenvolvido nesta dissertação.

2.1 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA: FENTON E FOTO-FENTON

Ao longo dos últimos anos, os POA têm vindo a ser cada vez mais estudados, sobretudo, devido à sua grande versatilidade de aplicação, podendo ser conjugados com os tratamentos biológicos e auxiliar na degradação de substâncias tóxicas. Esta tipologia de processos aplica-se normalmente no tratamento de compostos tóxicos de difícil degradação pelos métodos convencionais. Embora os vários POA se baseiem em diferentes mecanismos reacionais, eles assentam o mesmo carácter químico, i.e, na produção *in situ* de radicais hidroxilo (Subcapítulo 2.1.1), espécie com um elevado potencial de oxidação (2,80 V), que ataca e destrói os poluentes orgânicos recalcitrantes de uma forma não seletiva (Blanco et al., 2014). A produção destes radicais pode ocorrer por aplicação da radiação UV ou pela utilização de agentes oxidantes fortes como ozono (O₃) ou peróxido de hidrogénio (H₂O₂) (Balcioglu et al., 2003). Em muitos casos, os POA podem também ser integrados como um processo auxiliar no pré-tratamento ou pós-tratamento de processos químicos/biológicos convencionais, ou até mesmo a combinação simultânea de dois POA, com vista a aumentar a eficiência global de tratamento (Dewil et al., 2017).

A Figura 2.1 ilustra os vários POA desenvolvidos até ao momento, e que têm sido aplicados no tratamento de efluentes industriais. De acordo com a literatura consultada, os vários tipos de POA podem ser agrupados tendo por base (Poyatos et al., 2010): (i) o processo químico em que assentam, (ii) a(s) fase(s) em que ocorre(m) as reações de oxidação-redução, i.e., processos homogêneos e heterogêneos, e ainda (iii) a utilização (ou não) de eletricidade. Esta forma de organização/classificação dos POA não é única na literatura (Miklos et al., 2018).



O₃ - Ozonização; H₂O₂ - peróxido de hidrogénio; Cl₂- dicloro; TiO₂- dióxido de titânio; UV - radiação ultravioleta; US - ultrassons; *com uso de eletricidade; # heterogéneo)

Figura 2.1- Possível classificação dos processos de oxidação avançada mais comuns. (Adaptado de: Paździo et al. (2019), Miklos et al. (2018) e Poyatos et al. (2010)).

Segundo Paździo et al.(2019), os processos com base no ozono são eficientes no tratamento de águas residuais com corantes reativos. Os processos eletroquímicos não são recomendados para o tratamento de águas residuais que não contenham concentração em eletrólitos suficientes, uma vez que os custos operacionais seriam mais elevados. A implementação de POA que usam luz UV, no tratamento de diferentes tipologias de efluentes, encontra-se reportada na literatura, todavia são referidos custos operacionais significativamente mais elevados que os POA que não a usem. Todos os POA apresentam moderadas a elevadas eficiências de remoção de compostos orgânicos, particularmente o processo de foto-Fenton. Os processos de Fenton são considerados os menos onerosos dos POA, e, quando neles é utilizado um catalisador heterógeno os custos operacionais reduzem, tornando-os economicamente ainda mais competitivos (Paździor et al., 2019). Estes

processos contribuem para a remoção de cor, redução de odor, diminuição da toxicidade e aumento da biodegradabilidade das águas tratadas (Bianco et al., 2011). Contudo, é de ressaltar que, em alguns casos, os produtos resultantes da aplicação dos processos Fenton podem ser ainda mais tóxicos e menos biodegradáveis do que os compostos originais, o que pode constituir um novo problema (Guedes, 2006).

A revisão da literatura levada a cabo no âmbito desta dissertação incidiu maioritariamente nos processos de Fenton e foto-Fenton, atendendo aos objetivos pré-estabelecidos (Subcapítulo 1.2). Quer o processo de Fenton (químico) quer o foto-Fenton (fotoquímico) têm demonstrado ser efetivos na degradação de contaminantes orgânicos e/ou recalcitrantes gerados em diversos processos industriais, sendo que combinam processos limpos e seguros com vantagens económicas (Bianco et al., 2011). Além disso, os referidos processos apresentam uma elevada eficiência no tratamento de águas residuais, fácil implementação e, sobretudo, não requerem um equipamento sofisticado (Wang et al., 2016).

O processo de Fenton clássico é conduzido de forma homogénea, e apresenta diversas vantagens e desvantagens, que se encontram listadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Vantagens e desvantagens dos processos de Fenton e foto-Fenton homogéneos (Adaptado de Arimi et al. (2020)).

Vantagens	Desvantagens
Aumento da biodegradabilidade	Elevado custo dos produtos químicos
Redução do nível de toxicidade	Formação de lamas férricas
Simplicidade da operação	Opera em condições ácidas (pH≈3)
Tempo de reação curto	Toxicidade dos produtos químicos formados
Tecnologia bem consolidada	Riscos inerentes ao manuseamento dos produtos químicos
Alguma remoção de cor	
Vasta gama de aplicações (tipologias de efluentes)	

Uma das desvantagens mais relevantes desta família de processos é a formação de lamas férricas geradas, e que carecem de uma adequada gestão. Normalmente as lamas são secas e depositadas em aterro, não havendo por isso a reutilização do catalisador. Em alguns casos, dependendo das concentrações de ferro usadas nos processos e das normas de descarga dos efluentes, poderá haver

necessidade de precipitar o ferro dissolvido no efluente tratado. Ainda relativamente à não reutilização do catalisador de ferro, esta limitação pode ser contornada através da condução dos processos na forma heterogénea, onde o catalisador se encontra no estado sólido, facilitando assim a sua separação e reutilização, o que contribuiu para uma redução do custo de operação (Hubbe et al., 2016).

Os processos de Fenton e foto-Fenton são referidos como eficientes no que toca à remoção de certos corantes, branqueamento de efluentes, remoção de CQO (carência química de oxigénio), entre outros. Os artigos encontrados na revisão da literatura, levada a cabo no âmbito desta dissertação, e considerados relevantes para este trabalho encontram-se listados na Tabela 2.2. Nesta tabela constata-se que os referidos POA têm sido investigados no tratamento de efluentes industriais de diferentes origens, tais como indústria de pasta e papel, têxtil, farmacêutica, etc. Observa-se também que, os processos Fenton já são aplicados há pelo menos 20 anos e que, salvo algumas exceções (e.g., Alver *et al.* (2015)), a quantidade de oxidante normalmente utilizada é superior à quantidade de ferro.

Os mecanismos reacionais envolvidos nestes POA, as variáveis processuais mais relevantes, assim como compostos poluentes que têm sido objeto de tratamento destes processos são abordados nos próximos subcapítulos.

Tabela 2.2 -Exemplos da aplicação dos processos de Fenton e de foto-Fenton no tratamento dos efluentes industriais.

Origem do efluente	Processo	Condições operacionais					Remoção máxima (%)	Notas	Referência
		pH	Fe ²⁺ (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	Tempo (min)	Outros			
Produção da Pasta e Papel	Fenton	4,0	1,79	5,88	45	T = 25 ± 2 °C	CQO= 67 ;Cor= 95	Eficaz na redução de CQO e cor quando comparado com os processos que usam ozono.	(Sevimli, Mehmet F & Sevimli, M.F 2007)
Produção da Pasta e Papel	Fenton/foto-Fenton	5,0	5/2,5	50	30	T = 25 ± 2 °C	TOC= 88/85 ; Cor= 85/82; AOX=89/93	Foto-Fenton atingiu remoções elevadas ao fim dos primeiros 5 minutos.	(Catalkaya & Kargi, 2007)
Tratamento de água industrial	Fenton	3,0	1200 Fe ₂₊ /H ₂ O ₂	0,01 H ₂ O ₂ /COD ₀	20	-	AOX=66	O processo O ₃ /UV demonstra um melhor efeito na biodegradabilidade do concentrado proveniente da osmose inversa.	(Taylor et al., 2013)
Produção de Pasta e Papel licor negro	Fenton	7,3	8,94	29,40	30	T = 24 ± 2 °C	CQO= 62,4	O pH das águas residuais cai rapidamente de 7,3 para cerca de 3,5 no primeiro minuto após a adição de Fe ²⁺ e H ₂ O ₂ .	(Mehmet Faik Sevimli et al., 2014)
Produção de azeite	Coagulação combinada c/ Fenton	3,0	0,04	0,03	20	T = 25 ± 2 °C	CQO= 65,5; Fenol total recalcitrante= 87,2	A coagulação afetou positivamente a degradação da matéria orgânica, mas não a removeu completamente.	(Alver et al., 2015)
Indústria farmacêutica	Fenton	3,3	19,05	20,16	140	T = 50 °C	TOC=71,85; AOX=90,82 ;	Um novo composto AOX foi detetado no efluente tratado.	(Xie et al., 2016)
Indústria têxtil	foto-Fenton	3,0	0,18	150	15	Radiação UV 16W; T= 25 ± 2 °C	CQO= 62; Corante=85	Os melhores resultados foram obtidos no processo heterógeno.	(Sreeja & Sosamony, 2016)
Indústria farmacêutica	Fento/ foto-Fenton	3,0	0,54	11,02	12/3,5	Radiação UV= 672 W·m ⁻²	AMX= 100	Método eficaz para degradação completa do AMX.	(Verma & Haritash, 2019)
Produção de Pasta e Papel	Fento/ foto-Fenton	2,0	8,5 /2,0	177 /178	10	T = 60 °C; Radiação UV 142 W·m ⁻²	AOX=85/95	Necessário um estudo mais aprofundado para avaliar os “efeitos colaterais”.	(Ribeiro et al., 2020)

CQO- carência química de oxigênio; AOX- compostos orgânicos halogenados adsorvíveis; TOC-carbono orgânico total; AMX-amoxicilina

2.1.1 Mecanismos reacionais

Para melhor entender o processo Fenton, nos seguintes subcapítulos é descrita, numa sequência de reações, o mecanismo de reação em cadeia que descreve a produção de radicais hidroxilo, posteriormente é apresentado como os mesmos atuam na oxidação dos poluentes alvo.

2.1.1.1 Produção de radicais hidroxilo

O esquema reacional de formação do radical hidroxilo nos processos Fenton não é consensual no seio da comunidade científica. Todavia, o mais amplamente documentado é o abaixo apresentado, nas Equações (2.1)-(2.8), com as respectivas constantes à temperatura de 25 °C (Hermosilla et al., 2015).



O processo inicia-se com a reação de decomposição do peróxido de hidrogénio (H_2O_2 , oxidante) catalisada pelo ião ferroso (Fe^{2+}), promovendo a formação de uma grande quantidade de radicais hidroxilo, que reagem rapidamente com os poluentes. A reação de redução de Fe^{3+} em Fe^{2+} (eq. 2.2), que ocorre mais lentamente, pode ser uma etapa limitante, levando à acumulação de Fe^{3+} na solução provocando a geração das lamas férricas. Além disso, o Fe^{3+} possui uma atividade catalítica inferior à do Fe^{2+} , podendo formar complexos com os poluentes ou com seus intermediários (M. Zhang et al., 2019). Nesta mesma etapa é produzido o radical hidropéroxilo ($\text{HO}_2 \cdot$). Tanto o $\text{HO}_2 \cdot$ como o $\text{OH} \cdot$ reagem com os poluentes, contudo o radical $\text{HO}_2 \cdot$, com potencial de redução de 1,42 V, reage com uma velocidade inferior à do radical $\text{OH} \cdot$ (Gürbilek, 2013; Pupo Nogueira et al., 2007). Na Equação 2.3 verifica-se que o H_2O_2 pode também atuar como sequestrador do radical hidroxilo, a decomposição do H_2O_2 pelo radical $\text{OH} \cdot$ resulta na formação de H_2O e radicais $\text{HO}_2 \cdot$;

normalmente, estes radicais não têm um papel importante no processo de oxidação, devido à sua menor reatividade comparativamente aos radicais OH• (Rabelo, 2005). Há autores (e.g., (Pignatello et al., 2007)) que excluem a última reação, pelo facto desta ocorrer muito lentamente em comparação com as restantes.

O processo foto-Fenton difere do Fenton pelo facto de ser usada radiação UV. Assim, para além das reações apresentadas anteriormente, ocorrem as seguintes (M. Zhang et al., 2019).

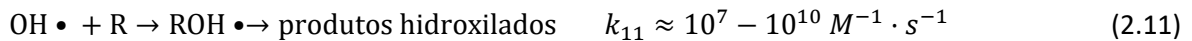


A presença de radiação UV permite a regeneração do catalisador, através da redução fotoquímica dos iões Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ em meio ácido) a Fe^{2+} (Equação (2.9)), havendo a formação do radical hidroxilo – a espécie oxidante por excelência. Pode ainda ocorrer a fotólise do H_2O_2 dando origem a radicais hidroxilo (Equação (2.10)), contudo, a baixa absorvidade molar do H_2O_2 faz com que o contributo desta reação para o processo de foto-Fenton seja pouco significativo (Pupo Nogueira et al., 2007). Ambas as reações ocorrem na presença radiação UV, que atua também na degradação de poluentes orgânicos (Wang et al., 2016).

Comparativamente ao processo de Fenton, o foto-Fenton é mais eficiente, pois a radiação potencia a degradação dos compostos em meio ácido. A utilização de radiação pode reduzir a quantidade de Fe^{2+} a ser usada e aumentar tanto a capacidade de oxidação como a eficiência de degradação de poluentes orgânicos (M. Zhang et al., 2019). Além disso, e como referido anteriormente, a radiação UV promove a regeneração do catalisador ferro (Pignatello et al., 2007). Ribeiro *et al.* (2020) realizaram um estudo comparativo da aplicação dos processos de Fenton e foto-Fenton na remoção de AOX num efluente da indústria de pasta e papel. Estes autores concluíram que, dos dois POA, o processo foto-Fenton permitia uma maior remoção de AOX (95%), com concentrações de ferro menores. Porém, o processo de foto-Fenton tem um maior custo operacional, associado consumo energético da(s) lâmpada(s) UV. A utilização de radiação solar poderá constituir uma alternativa para a redução destes custos, todavia condiciona a implementação do processo (a horário diurno) e o tempo de tratamento necessário para se atingir as conversões pretendidas.

2.1.1.2 *Oxidação dos poluentes*

Como referido anteriormente, o radical hidroxilo é altamente reativo e pode iniciar diferentes tipos de reações com grupos funcionais distintos. A reação de adição de OH• (Equação (2.11)), ou a abstração do átomo de hidrogénio (Equação (2.12)) representam os principais mecanismos de oxidação dos substratos orgânicos promovidos pelo radical hidroxilo com as respetivas constantes à temperatura de 25 °C (Hermosilla et al., 2015).



Os radicais livres orgânicos (R•) são produtos intermediários, que posteriormente são oxidados para formar produtos estáveis. A capacidade do radical hidroxilo formar compostos mais simples na oxidação parcial de compostos orgânicos não biodegradáveis, como os clorados, tem sido bastante aplicada, uma vez que, contribui para aumentar a biodegradabilidade do efluente (Hermosilla et al., 2015).

2.1.2 *Variáveis operacionais*

A larga diversidade de efluentes passíveis de tratamento pelos processos de Fenton é sem dúvida uma vantagem. No entanto, para que a implementação destes POA seja bem-sucedida, é necessário realizar uma seleção criteriosa das condições operacionais mais económicas, que permitam a consecução do objetivo do tratamento. Na Tabela 2.2 encontram-se as condições ótimas conseguidas nos diversos tratamentos, para as principais variáveis operatórias. A relevância/papel de cada uma destas variáveis é descrita nos próximos cinco subcapítulos.

2.1.2.1 *pH*

A indicação de um valor ideal de pH parece ser uma questão não consensual. Por exemplo, Verma & Haritash (2019) indicam como valor inicial ótimo de pH cerca de 3,0, mas Sevimli *et al.* (2014) referem não ser necessário um ajuste dos valores iniciais, uma vez que o pH diminui rapidamente no primeiro minuto após a adição de Fe²⁺ e H₂O₂, sendo esse decréscimo atribuído à fragmentação do material orgânico em ácidos orgânicos. Por outro lado, Gürbilek (2013) refere que pH do meio reacional afeta a oxidação de compostos orgânicos, tanto inibindo a formação do radical OH•, como alterando a forma do catalisador e degradando o oxidante.

A maioria dos trabalhos reportados na literatura consultada, onde se incluem os listados na Tabela 2.2, a gama ótima de pH adotada foi a ácida, entre os 2 e os 5, sendo o valor 3 o mais comum.

2.1.2.2 *Temperatura*

Tipicamente, os valores de temperatura praticados nos processos de Fenton e foto-Fenton variam entre 25 e 30 °C. As temperaturas mais altas podem ser benéficas na redução da dosagem do catalisador (Wang et al., 2016). Todavia, Martínez *et al.* (2003) usaram uma temperatura de 40 °C, porque verificaram que a temperatura mais elevada acelera a remoção de matéria orgânica, tendo assim um efeito positivo na remoção de CQO. De facto, implementando o tratamento a temperaturas mais elevadas (dentro de certos limites), espera-se uma diminuição no tempo necessário para se atingir as remoções desejadas, uma vez que as reações do sistema Fenton são sensíveis a esta variável (Gürbilek, 2013).

2.1.2.3 *Tempo de reação*

O tempo de reação, ou de tratamento, é uma variável que intrinsecamente depende do tipo de compostos a degradar e dos demais parâmetros operacionais. Assim, não é surpreendente encontrar uma gama alargada de valores, que vão desde alguns minutos até várias horas (Tabela 2.2). Tempos de reação muito curtos podem afetar a produção dos radicais hidroxilo e o rendimento global do processo, por outro lado tempos de reação muito elevados afetam a viabilidade da sua implementação, quando se deseja tratar caudais de uma escala industrial.

2.1.2.4 *Oxidante*

O peróxido de hidrogénio é a fonte dominante de OH• nos processos Fenton. Assim, a concentração de H₂O₂ é um parâmetro importante que afeta a eficiência da degradação dos poluentes orgânicos, sendo que, por norma, verifica-se um aumento dessa eficiência quando é aumentada a concentração administrada no tratamento (M. Zhang et al., 2019). A estabilidade das soluções de H₂O₂ é influenciada pela temperatura, concentração, pH, mas principalmente pela presença de impurezas (Gürbilek, 2013). Uma quantidade insuficiente de H₂O₂ leva a uma deficiência de OH• gerado; já uma dosagem excessiva é indesejável do ponto de vista económico. Em estudos de otimização dos processos de Fenton é frequente encontrar a definição da melhor razão de concentrações de oxidante e catalisador, sendo esta normalmente superior a um (Wang et al., 2016).

2.1.2.5 *Catalisador*

O uso do catalisador nos processos de Fenton é indispensável para viabilizar a sua implementação em tratamentos de efluentes. À semelhança do que acontece com o oxidante, a quantidade de catalisador deve ser otimizada e adequada ao efluente a tratar. Por vezes, um aumento na dosagem do catalisador é benéfico para incrementar a taxa de remoção dos compostos recalcitrantes. Todavia, o catalisador não deve ser adicionado sem qualquer limitação pois, um excesso pode ter um efeito negativo, nomeadamente no consumo dos radicais $\text{OH}\bullet$. Por outro lado, a presença de catalisador em baixas quantidades limita a formação, e conseqüente existência, dos radicais hidroxilo, ou qualquer outro intermediário ativo. Assim, a quantidade adequada de catalisador a ser usada no tratamento, deve ser determinada caso a caso, visto que em defeito limita a produção dos radicais $\text{OH}\bullet$, e em excesso reduz o rendimento do processo, além de incorrer em custos desnecessários (Wang et al., 2016).

2.1.3 Poluentes "alvo"

É indiscutível a importância que a atividade industrial tem na sociedade atual, contudo também é evidente que esta é responsável por grande parte da contaminação ambiental, como são exemplo as descargas de poluentes. Ao longo do tempo, e com a conseqüente evolução destas atividades, têm vindo a ser produzidas substâncias que perturbam de uma forma mais ou menos significativa os ecossistemas.

A família de poluentes que se pretende remover, pelos processos de Fenton e foto-Fenton, neste trabalho são os compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX), cuja concentração em algumas águas residuais industriais é um parâmetro de caracterização (e monitorização) obrigatória, devido aos vários problemas de contaminação ambiental que podem causar. Em geral, estes compostos são altamente tóxicos e de difícil degradação natural, tendendo a bioacumular-se no meio ambiente (Freire et al., 2000).

Os AOX podem ser substâncias voláteis como triclorometano, clorofenóis e clorobenzenos, ou moléculas orgânicas complexas como dioxinas e furanos. A maioria dos AOX são compostos de carbono que contêm cloro (Cl), mas também podem conter bromo (Br) e iodo (I) (EPER Chemicals glossary, n.d.). A determinação analítica deste tipo de compostos é feita, por exemplo, por um método *standard* europeu ((Method 1650 & Titration, 1997) que consiste na sua adsorção em

carvão ativado, com posterior desorção e detecção por um analisador Thermo TOC 1200 AOX/Carbono Total, sendo a sua concentração expressa em massa cloretos por volume.

Estes compostos podem ser encontrados nos produtos químicos de diferentes indústrias (Figura 2.2), designadamente aquelas que utilizam tecnologias com recurso a compostos clorados (Cl ou ClO₂), como é o caso da indústria de P&P. Para evitar a presença dos AOX nos efluentes, os processos de produção industriais têm sofrido alterações no sentido de usar tecnologia ECF (*Elemental Chlorine Free*). Segundo Shomar *et.al* (2007), existem mais de 3700 compostos de orgânicos halogenados, sendo que nas últimas décadas milhares de AOX foram criados, e são diariamente lançados ao mar, o que constitui uma preocupação ambiental, atendendo ao potencial tóxico de alguns destes compostos.

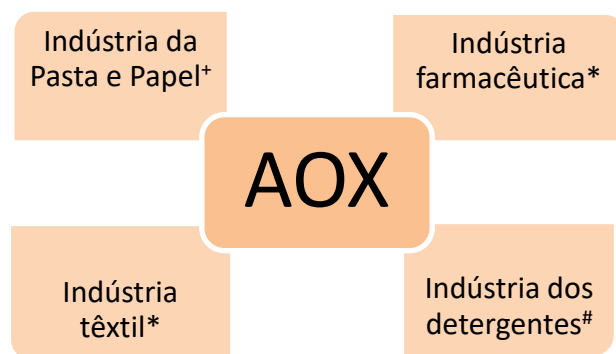


Figura 2.2- Exemplos de indústrias emissoras de AOX (Fonte: +(Savant *et al.*, 2006);*(Xie *et al.*, 2016);#(Shomar, 2007)).

Assim, é imperativo que os AOX sejam parcial ou totalmente removidos antes da descarga dos efluentes nos meios recetores. Para este efeito, muitos países têm imposto limites de descarga para os efluentes com AOX, em particular, os que são provenientes da indústria da P&P, uma das principais fontes de descargas da AOX em todo o mundo (Kamali & Khodaparast, 2015).

O efluente usado no presente estudo é proveniente do processo de branqueamento da pasta e papel, onde é utilizado o dióxido de cloro no branqueamento das fibras. Parte do cloro reage com a matéria orgânica para formar substâncias orgânicas cloradas, detetadas como AOX (Hermosilla *et al.*, 2015). Estes compostos resultam da reação entre a lenhina residual das fibras da madeira e os compostos de cloro usados no branqueamento (Savant *et al.*, 2006), cuja produção industrial tem

aumentado significativamente, potenciando os efeitos negativos no ambiente e na saúde pública uma vez que estes podem viajar longas distâncias por meio do escoamento, evaporação e chuvas (Xu et al., 2020).

O setor da P&P está abrangido por legislação comunitária e nacional em matéria de licenciamento industrial, sendo obrigatório possuir uma Licença Ambiental (LA) para poder laborar com certos compostos. Os documentos de referência, atualmente em vigor para as fábricas de pasta de papel kraft branqueada e não branqueada, denominados por BREF, *Best Available Techniques* (BAT), documento que, estabelecem o limite de emissões de AOX para a água de 0,20 kg AOX/TSA (tonelada seca ao ar) (Suhr et al., 2015).

A preocupação com os limites de emissão também advém da parte comercial dos produtos. Tem-se vindo a assistir a um crescente interesse com a obtenção do Rótulo Ecológico, concedido aos produtos que apresentem um impacte ambiental reduzido ao longo de todo o seu ciclo de vida. Este rótulo, por um lado, desempenha um importante mecanismo de implementação de políticas ambientais auxiliando os consumidores na escolha de produtos que visam reduzir o impacte negativo da produção e consumo no ambiente, e por outro, é um instrumento de *marketing* para as organizações que investem nesta área. O documento emitido pela comissão europeia que impõe o teto de 0,17 kg AOX/TSA, atesta a urgente necessidade de que sejam atingidas emissões de AOX cada vez mais baixas, mas também a necessidade de utilização de tecnologias cada vez mais limpas do ponto de vista ambiental (Ue & Comissão, 2019).

A redução destas emissões por parte do setor da P&P pode fazer-se através de uma abordagem proativa/preventiva, substituindo o cloro por outros agentes de branqueamento livres de cloro elementar ou totalmente livres de cloro. Esta abordagem implica modificações no processo produtivo, com os inerentes custos associados. Em alternativa, a abordagem pode ser reativa, com recurso a tratamentos designados de fim-de-linha, como é o caso dos processos Fenton, que tratam o efluente produzido não alterando o processo produtivo.

Como referido anteriormente, nos processos de Fenton há consumo de ferro; material que normalmente não é recuperado, havendo assim o recurso a uma matéria prima virgem, praticando-se uma economia linear. Tendo em mente os objetivos definidos para este trabalho, designadamente contribuir para tornar estes POA mais sustentáveis, através da utilização de ferro de origem em materiais (sólidos) residuais, considerou-se pertinente pesquisar sobre trabalhos de investigação nesta temática. Os resultados desta pesquisa encontram-se no subcapítulo seguinte.

2.2 CATALISADOR DE FERRO

Nos dias que correm é difícil imaginar uma sociedade moderna sem o uso de metais; cerca de 5 % da crosta terrestre é constituída por ferro (Ferreira & Leite, 2015) e representa cerca de 95 % em peso da produção mundial de metal (Rabajczyk & Namieśnik, 2014). O ferro é usado à mais de quatro mil anos na fabricação de armas e ferramentas (Ferreira & Leite, 2015), sendo muito reativo e facilmente oxidado pelo ar húmido (Rabajczyk & Namieśnik, 2014). Comumente encontrado na forma de minério de ferro, o ferro está presente em quase todos os sistemas globais, entre eles a atmosfera, hidrosfera e biosfera, e ainda em vários sistemas biológicos como elemento essencial no metabolismo de pequenas moléculas e em reações de transferência de eletrões, entre outros (Enthaler et al., 2008). Segundo Ferreira *et al.* (2015), a reserva mundial estimada de ferro bruto tem cerca de 170,000 milhões de toneladas, e a sua extração é quase exclusivamente realizada em minas a céu aberto, caracterizadas pela alta produtividade e baixos riscos de segurança, em comparação com os sistemas de extração subterrânea.

Há uma ampla variedade de formas possíveis de encontrar o ferro nos ecossistemas entre elas: dissolvido, em suspensão, na forma de compostos complexos, bem como, adsorvidos nos organismos vivos e na superfície de sedimentos (Rabajczyk & Namieśnik, 2014). Pesquisas recentes demonstraram que o ferro é um componente muito presente nas partículas que são produzidas pelos processos de combustão, especialmente a combustão de carvão (Erum et al., 2019).

Na natureza, é comum encontrar o ferro em dois estados de oxidação, 2+ e 3+. Estes estados podem ser afetados por diversos fatores, como o valor de pH, potencial redox do meio, tipo mineral e presença de substâncias iónicas, além da matéria orgânica (Rabajczyk & Namieśnik, 2014).

A extração e uso do minério de ferro acarreta impactes negativos no ambiente. No entanto, nos processos estudados até ao momento este metal não pode ser substituído, como é o caso dos processos Fenton, que na sua ausência deixariam de apresentar as eficiências que habitualmente têm. Ainda assim, podem e devem ser adotadas medidas mais sustentáveis aquando da sua implementação (Ferreira & Leite, 2015).

Uma vez já referido que o ferro é aplicado como catalisador nos processos de Fenton, nos subcapítulos seguintes são apresentados os princípios básicos da catálise e os benefícios do uso de catalisadores nos processos químicos. Seguidamente são apresentadas diversas investigações onde

são aplicados diferentes materiais ferrosos com propriedades catalíticas a atuarem como catalisadores nos processos em estudo.

2.2.1 Princípios básicos da catálise

Desde 1980, mais de 80% dos processos químicos utilizam catalisadores (Knözinger & Kochloefl, 2003). Portanto, sendo os processos químicos industriais predominantemente catalíticos, os materiais com propriedades catalíticas devem ser relevantes também do ponto de vista económico.

A catálise é um processo cíclico conhecido pelo fenómeno pelo qual as reações químicas são aceleradas; aceleração essa que é conseguida através de catalisadores. As reações catalíticas podem ser caracterizadas como: (i) homogéneas, quando o catalisador e os reagentes ou a solução formam uma fase física comum, como os sais metálicos de ácidos orgânicos, ou (ii) heterogéneas, onde o sistema reacional encontra-se num estado físico diferente do catalisador, como é exemplo a síntese, em fase gasosa, do amoníaco a partir dos elementos azoto (N) e hidrogénio (H), fazendo uso de catalisadores de ferro (Knözinger & Kochloefl, 2003).

O uso de catalisadores é sempre uma alternativa favorável, uma vez que (McClellan, 1984).

- i. diminuem a energia de ativação – melhor dizendo, os catalisadores não diminuem a energia do complexo ativado não catalisado, mas tornam possível a formação de um novo complexo com uma energia de ativação inferior. Assim, um catalisador funciona de modo a proporcionar à reação um novo caminho com menor energia de ativação;
- ii. têm a capacidade de acelerar as reações;
- iii. não são consumidos na reação.

Os catalisadores sólidos são usados numa grande variedade de formas, incluindo pós, partículas com formas irregulares, partículas regulares, como esferas, cilindros e geometrias mais complexas. É necessário ter em conta esta diversidade de formas, pois a mesma pode afetar a facilidade, ou não, de este ser reutilizado por um período mais longo (Knözinger & Kochloefl, 2003).

2.2.2 Materiais ferrosos com propriedades catalíticas

O grande desafio atual dos processos Fenton é torná-los mais competitivos, quer do ponto de vista económico quer ambiental. A comunidade científica tem dedicado alguma atenção a esta temática, e alguns dos estudos desenvolvidos encontram-se na Tabela 2.3, nomeadamente trabalhos visando

a utilização de materiais com potencial catalítico em substituição total ou parcial do ião ferroso “virgem”.

O uso de ferro zero valente (FZV) tem sido muito utilizado, por apresentar diversas vantagens, tais como: alta eficiência, simplicidade na destruição de contaminantes, não necessitar de equipamentos especiais, e uma redução nos custos devido ao uso de ferro metálico em vez de sais de ferro. Segundo o trabalho realizado por Kallel *et al.* (2009), o FZV aumenta a regeneração do catalisador, pois o Fe^{3+} pode ser reduzido para Fe^{2+} na superfície do Fe^0 , o que melhorará a eficiência do processo, evitando o desperdício de H_2O_2 . A utilização destas espécies de ferro (com outros estados de oxidação) também permite a valorização de resíduos de ferro, como são exemplo as aparas de ferros provenientes da indústria de processamento de metais, com custos de aquisição inferiores.

Gu *et al.* (2012) utilizaram as lamas que contém ferro poroso magnético (Fe_3O_4), espécies conhecidas pelo seu potencial catalítico em muitas reações de oxidação; o carbono imobilizado com óxido de metal fornece locais ativos para iniciar a decomposição de H_2O_2 . Guo *et al.* (2017) adicionaram grafeno às lamas geradas no processo de Fenton homogéneo; esta mistura foi utilizada como catalisador no processo Fenton heterogéneo, tendo demonstrado ser eficiente na degradação de poluentes orgânicos. Este trabalho não só constituiu uma nova ideia de fabricação de catalisadores heterogéneos de Fenton, mas também revelou uma oportunidade de promoção da variante “homogénea” do processo de Fenton no tratamento de águas residuais. As lamas de ETAR podem ainda ser valorizadas, através da sua conversão num bio-carvão (bc) com efeito catalítico. Um exemplo disso pode encontrar-se no trabalho desenvolvido por Huang *et al.* (2020); estes autores pirolisaram por micro-ondas as lamas e obtiveram um bc, testado no processo Fenton.

Park *et al.* (2018) utilizaram o bc de cana de açúcar impregnado com ferro para remoção do corante no Orange –G de águas indústrias, tendo registado uma remoção máxima de “Orange –G” de 99,7 %. A presença de ferro facilita a separação do catalisador, graças às propriedades magnéticas deste metal, bastando usar um campo magnético externo. Além disso, o meio magnético oferece um potencial para funções adicionais adsorventes, é económico em comparação com outros adsorventes, e o material pode ser reciclado após ser separado.

Tao *et al.* (2019) estudaram um sistema de reciclagem/valorização das lamas produzidas numa ETAR. As lamas foram sujeitas a um tratamento térmico (pirólise) para produção de um bc, rico em ferro, o qual foi usado como catalisador nos processos de Fenton e foto-Fenton. Esta estratégia de

reciclagem permite um desperdício zero das lamas, e o bc produzido a partir das lamas constitui uma fonte promissora de ferro para os processos de Fenton, mas também detém propriedades que fazem dele um absorvente eficiente na remoção de poluentes. Neste trabalho foi ainda observado que os bc preparados com temperaturas de pirólise acima de 800 °C apresentam uma taxa de dissolução do Fe^{2+} muito superior aos bc preparados a temperaturas mais baixas, contribuindo assim para uma decomposição mais rápida do H_2O_2 .

Zhang *et al.* (2020a) prepararam um material com potencial catalítico, adicionando FeOCl a um Cdots (material com carbono), e testaram o seu desempenho no processo de foto-Fenton. Neste trabalho observou-se que o material FeOCl/Cdots foi mais eficiente que o FeOCl, usado isoladamente. Segundo os referidos autores, o material CDots não só promove a foto-catálise, mas também a geração *in situ* de H_2O_2 .

O potencial catalítico de cinzas volantes provenientes de centrais termoelétricas e da indústria siderúrgica foi alvo de estudo. Normalmente este resíduo sólido é rico em sílica e outros óxidos. Darshna *et al.* (2014) aplicam as cinzas volantes recolhidas numa caldeira de uma indústria química no tratamento de efluente têxtil, a jusante do tratamento pelo processo de Fenton. No processo de Fenton foi usado pó de ferro, proveniente de uma oficina mecânica, como catalisador. Deste trabalho conclui-se que a oxidação modificada de Fenton em dois estágios é muito eficiente na descoloração do efluente têxtil.

Flores *et al.* (2008) prepararam materiais sólidos com cinza volante recolhida numa central elétrica, impregnada com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na qual foi imobilizado ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) através de um tratamento térmico simples. O desempenho catalítico destes materiais foi avaliado no tratamento, com processo de Fenton, de um efluente de uma indústria de corantes, tendo-se concluído que o $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ é tão eficiente quanto o $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, para além de reduzir os custos do processo, visto tratar-se de um material económico. Assim, o uso do catalisador heterogéneo com um peso extremamente leve permite uma suspensão uniforme do catalisador na solução, melhorando o desempenho catalítico no processo de Fenton.

Tendo em conta os trabalhos de investigação apresentados, observou-se que em alguns casos é possível proceder a substituição total do ferro usado nos métodos convencionais por materiais residuais, enquanto noutros tal não foi possível. Ainda assim, mesmo nos casos em que não foi possível a substituição total, foram encontradas formas de tornar estes processos convencionais mais económicos.

O desempenho catalítico dos materiais depende da composição da matéria prima de base, mas também dos métodos de preparação. Alguns dos métodos já testados, e que se encontram reportados na literatura, são descritos no subcapítulo seguinte.

Tabela 2.3- Processos de (foto)Fenton com utilização de diferentes fontes de ferro a atuar como catalisadores.

Efluente	Processo	Catalisador	Condições operacionais					Remoção máxima (%)	Referência
			pH	Catalisador (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	Tempo	outros		
Indústria dos corantes	Fenton	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O c/cinzas	2,8	1,5 Fe ³⁺	5,0	165 min	T=25 °C	RB5=80	(Flores et al., 2008)
Produção de azeite	Fenton	Ferro zero-valente (FZV)	2,0-4,0	< 0,36	9500	24 h	T=25 °C	Composto fenólico= 50	(Kallel et al., 2009)
Indústria têxtil	Fenton	Carbão poroso magnético [Fe ₃ O ₄]	5	0,01	15	260 min	T=25 °C	1,2,4-Acid=96,6 ; TOC=87,2	(Gu et al., 2012)
Indústria têxtil	Fenton	Pó de ferro + cinzas volantes	2,5-4	7 g	14,70-17,64	90+50 min	T=25-30 °C; cinzas volantes=5 g	CQO= 45; Cor=99	(Darshna & Yogesh, 2014)
Efluente c/ presença de poluentes orgânicos	Fenton	(Fe-G-1*) *1%de grafeno	3,03-9,44	0,02	10	120 min	T=25 °C	Rodamina B=99,0; Ácido G vermelho=98,5; Metronidazol=91,8	(Guo et al., 2017)
Descargas de diferentes indústrias	Fenton	Biocarvão impregnado c/ Fe	5,5	0,01	0,01	10 min	T=25 °C	Orange-G=99,7	(Park et al., 2018)
Desidratação de lamas de uma ETAR	Fenton	Biocarvão rico em Ferro	2,8	0,792 (g/g VS)	0,072 (g/g VS)	30 min	T=40 °C	CST=90,24 e SRF=98,01	(Tao et al., 2019)
Efluente c/ 4-CP	foto-Fenton	(FeOCl/CDots)	5	FeCl ₃ ·6H ₂ O/CDots (20:1) 0,1 g	SI*	30 min	100 mW/cm ²	4-CP= 90,7	(J. Zhang et al., 2020b)
Efluente c/ TCE	Fenton heterogêneo	Biocarvão de lamas de uma ETAR	3,1	0,05 g	20	120 min	T=25 ± 0,1 °C	TCE=83	(Huang et al., 2020)

VS-sólidos voláteis; TCE-tricloroetileno-; TOC-carbono orgânico total; SI- Sem Informação

2.2.3 Métodos de preparação de materiais com potencial catalítico

Os métodos de preparação de materiais com potencial catalítico dependem da natureza e composição do material de base. No caso destes materiais de base não conterem ferro na sua composição, este metal será adicionado aquando a preparação. Um exemplo é o trabalho desenvolvido por Flores *et al.* (2008), onde foram utilizadas cinzas, dispersas numa solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissolvida em 20 mL de água destilada, sob uma agitação mantida a 120 rpm e 100 °C até a água evaporar, cenário 1. O material sólido resultante foi seco numa estufa a 100°C durante a noite, e depois calcinado a 500 °C durante 4 h. Foram avaliados diferentes cenários em que se fez variar; a concentrações de cinzas, a quantidade de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ministrada e tempos de agitação, num dos cenários o material sólido foi ainda submetido a uma energia ultrassónica a 47 kHz. Tendo sido eleito o cenário 1 como o mais eficiente, através dos ensaios de lixiviação verificou-se que este garantiu uma concentração inicial de Fe^{3+} , no material sólido elaborado, mais elevada quando comparada com os demais cenários descritos pelo autor.

Outro exemplo é o trabalho de Park *et al.* (2018), onde a impregnação dos resíduos da cana de açúcar, tamanho das partículas < 0,5 mm, foi realizada através da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ com diferentes concentrações molares, para obtenção de um bio-carvão rico em ferro. A mistura foi agitada durante 24 horas e seca numa estufa a 60°C. Após estar seca a amostra foi pirolisada sob condições limitadas de oxigénio com gás de nitrogénio, a uma temperatura controlada de 600 °C.

Kallel *et al.* (2009) que trabalharam com uma corrente gerada na indústria do azeite, usaram FZV presente em espirais de ferro obtidas da produção de espátulas de metal. Os experimentos de Fenton foram realizados para um volume de 500 mL de efluente e uma concentração de 9,5 M de peróxido de hidrogénio, por último foram introduzidas as espirais de ferro e o ensaio foi mantido sob agitação contínua a 200 rpm por um período de 24h.

Relativamente à valorização de lamas de ETAR, visando a preparação de materiais com propriedades catalíticas, estas são normalmente submetidas a um processo de pirólise para produção de um bio-carvão. No trabalho realizado por Huang *et al.* (2020), as lamas provenientes de uma estação de tratamento foram secas ao ar durante 1 h a 105 °C; seguinte o tratamento térmico de pirólise por micro-ondas.

Gu *et al.* (2012) usaram lamas que contém carbono poroso magnético (FPC), e as mesmas foram:

1. Pré-tratadas através de uma impregnação com hidróxido de potássio 0,5 M e o valor de pH foi controlado a 12,0;
2. Após a adição alcalina, a lama foi ainda agitada por 30 min e só depois colocada numa estufa com temperatura controlada a 50 ° C por 20 h;
3. Posteriormente a lama foi; centrifugada a 4000 rpm por 10 min, seca a 110 ° C por 24 h, triturada, lavada com água destilada e finalmente peneirada;
4. A lama pré-tratada foi imersa numa solução de HNO₃ a pH 1 sob digestão por micro-ondas durante 2 h com temperatura controlada;
5. A lama seca foi então submetida a uma pirólise com temperaturas a variar entre 600, 800 e 1000 ° C
6. As amostras obtidas foram ainda lavadas com água destilada até o pH constante ser atingido.

Só após concluídos os seis passos acima referidos, o FPC está pronto a ser aplicado nos processos de Fenton.

No trabalho de Tao *et al.* (2019) foi criado um sistema de reciclagem de lamas de uma ETAR; as lamas foram desidratadas com recurso a um um filtro-prensa de diafragma a escala de laboratório. A amostra desidratada foi então seca a 105 ° C durante a noite, moída e peneirada e submetida a pirólise com temperaturas a variar entre 200, 400, 600, 800 e 900 ° C para produção do bc.

Guo *et al.* (2017) utilizaram 30 mg de grafeno dispersos em 100 mL de água destilada sob agitação ultrassónica durante 30 min. Em seguida uma solução FeSO₄·7H₂O foi adicionada lentamente a solução anterior; os reagentes foram agitados por 60 min e a solução foi posteriormente filtrada, lavada e seca a 100 °C durante 4 h.

Em suma, o tratamento a que um material residual deverá ser sujeito, para potenciar as suas propriedades catalíticas adequadas aos processos de Fenton, dependerá da sua composição inicial. Caso o material não contenha ferro ou o contenha em quantidades vestigiais, será necessário adicionar “artificialmente” este metal. Se o material de partida for de origem orgânica, normalmente é submetido a um processo térmico visando a formação de um carvão. Quando o material é ferroso, pode ser submetido a um processo de oxidação-redução com vista a converter ferro para um estado de oxidação pretendido.

2.3 CONCLUSÃO

Em suma, o aparecimento de compostos sintéticos complexos de difícil degradação pelos processos de tratamento convencionais, constituído um dos grandes desafios atuais impostos à comunidade científica que se dedica à investigação nesta área. Os POA surgem da urgente necessidade de dar resposta a essa mesma problemática. Nomeadamente o processo Fenton e suas variantes (e.g., foto-Fenton) é um POA conhecido por ser muito eficiente na remoção de vários poluentes orgânicos recalcitrantes, mas ainda assim carenciado de melhorias económicas e ambientais. Os mecanismos reacionais envolvidos nestes POA; operam em condições ácidas, requerem grandes quantidades de produtos químicos, temperaturas tipicamente entre 25 e 30 °C e tempos reacionais que dependem do tipo de compostos a degradar e dos demais parâmetros operacionais. A família de poluentes com vista a ser eliminada pelos processos de Fenton e foto-Fenton neste trabalho foram os compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX) gerados na indústria da P&P, em geral, estes compostos são altamente tóxicos e de difícil degradação natural, tendendo a bioacumular-se no meio ambiente. Os documentos de referência, atualmente em vigor para as fábricas de pasta de papel kraft branqueada e não branqueada, estabelecem o limite de emissões de AOX para a água entre 0-0,20 kg AOX/TSA. Por outro lado, para a obtenção do Rótulo Ecológico, o documento emitido pela comissão europeia que impõe o teto de 0,17 kg AOX/TSA, atesta a urgente necessidade de que sejam atingidas emissões de AOX cada vez mais baixas, mas também a necessidade de utilização de tecnologias cada vez mais limpas do ponto de vista ambiental.

Como referido anteriormente, nos processos de Fenton há um consumo de ferro; material que normalmente não é recuperado, havendo assim um constante consumo de matéria prima virgem. Trabalhos de investigação acerca de materiais com capacidades catalíticas ou como fontes de ferro permitiram, compreender como maior exatidão como o catalisador de ferro atua e, conseqüentemente, conhecer novas e possíveis fontes do mesmo a serem aplicadas nos processos sob estudo nesta dissertação. As fontes de materiais com ferro na sua constituição são diversas, desde as naturais (materiais virgens) até às residuais. No que concerne à utilização de resíduos para aplicação nos processos de Fenton, alguns requerem um pré-tratamento mais exaustivo do que outros. Sendo essencial fazer um balanço dos impactes ambientais que poderão surgir, sobretudo naqueles em que a fabricação é mais complexa e requer gastos acrescidos de energia. Sendo promissores materiais catalíticos que não necessitem de sofrer grandes alterações a montante do processo de Fenton.

Neste contexto, no capítulo seguinte são apresentados os materiais e métodos adotados no desenvolvimento do trabalho laboratorial, visando dar respostas aos objetivos inicialmente estabelecidos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é descrita a metodologia e os métodos adotados na etapa experimental do presente trabalho. No Subcapítulo 3.1 são caracterizados os diferentes lotes de efluente industrial usados. No Subcapítulo 3.2 descrevem-se os materiais residuais selecionados como potenciais candidatos à catálise dos processos de Fenton e foto-Fenton. No Subcapítulo 3.3 descreve-se a metodologia adotada nos diferentes ensaios de lixiviação realizados; também são definidas as condições operacionais de tratamento pelos POA, bem como o respetivo procedimento experimental. No subcapítulo 3.4, para avaliar a capacidade catalítica do material selecionado, o mesmo foi submetido a ensaios de Fenton onde o objetivo principal foi a remoção de AOX, consequentemente os resultados foram comparados com os processos de Fenton “convencionais”. No Subcapítulo 3.5 realizaram-se ensaios de reutilização do material residual selecionado, onde se tentou adotar uma metodologia mais próxima do que seria previsto à escala industrial. No Subcapítulo 3.6 apresenta-se a metodologia adotada na estimativa dos custos, tendo em conta as novas alterações a que o processo Fenton foi submetido. Por último, o Subcapítulo 3.7 apresenta as principais conclusões juntamente com uma tabela resumo com todos os ensaios experimentais realizados nesta dissertação.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL

O desempenho catalítico de materiais residuais, com aparente potencialidade para substituir o ferro (virgem, ou produzido a partir do minério), nos processos de Fenton e foto-Fenton, foi avaliado na remoção de AOX de um efluente da indústria de P&P. O referido efluente é produzido das etapas de branqueamento da pasta com ClO_2 , de onde provém a maior parte do AOX presente nas águas residuais desta indústria. A recolha do efluente D0 foi realizada numa instalação industrial do setor da P&P que produz pasta *kraft*, a operar na região de Aveiro, com foco na produção de pasta de papel branqueada a partir de fibra virgem de *Eucalyptus globulus*. Trata-se

de uma corrente líquida correspondente ao primeiro estágio de branqueamento (D0), doravante designado por “efluente D0”.

Atendendo à extensão temporal da etapa experimental e às adaptações sofridas pelo plano experimental inicial, no decurso do trabalho, houve necessidade de utilizar cinco lotes de efluente D0 (designados por: “EF_{D0_nº do lote}”). Sendo que cada lote corresponde a uma amostra composta mensal, preparada a partir de quatro amostras pontuais recolhidas num determinado dia da semana. Todas as amostras foram armazenadas em reservatórios de polietileno de alta densidade, a 0 – 4°C, na ausência de luz.

Os 5 lotes foram caracterizados em termos dos parâmetros: pH, Fe total solúvel, AOX, CQO e cor (Tabela 3.1). Atendendo a que o presente trabalho insere-se num projeto mais abrangente, de um grupo de investigação, alguns dos parâmetros (pH, COQ e cor) foram determinados por outro investigador.

Tabela 3.1- Caracterização dos lotes de efluente D0 usados no presente trabalho; pH ≈ 2,2 ± 0,2.

Referência	Fe [mg/L]	AOX [mg Cl/L]	CQO [mg O ₂ /L]	Cor [mg Pt/L]	Mês da recolha
EF _{D0_1}	0,6	43,00	2425 ± 21	1504,64 ± 0	Out 2019
EF _{D0_2}	0,8	31,57	2976 ± 80	2286,75 ± 32,78	Nov 2019
EF _{D0_3}	0,9	46,20	2832 ± 209	2133,33 ± 58,93	Jan 2020
EF _{D0_4}	0,5	52,40	2998 ± 188	1779,17 ± 88,39	Mar 2020
EF _{D0_5}	0,4	53,56	1446 ± 34	690,45 ± 54,05	Set 2020

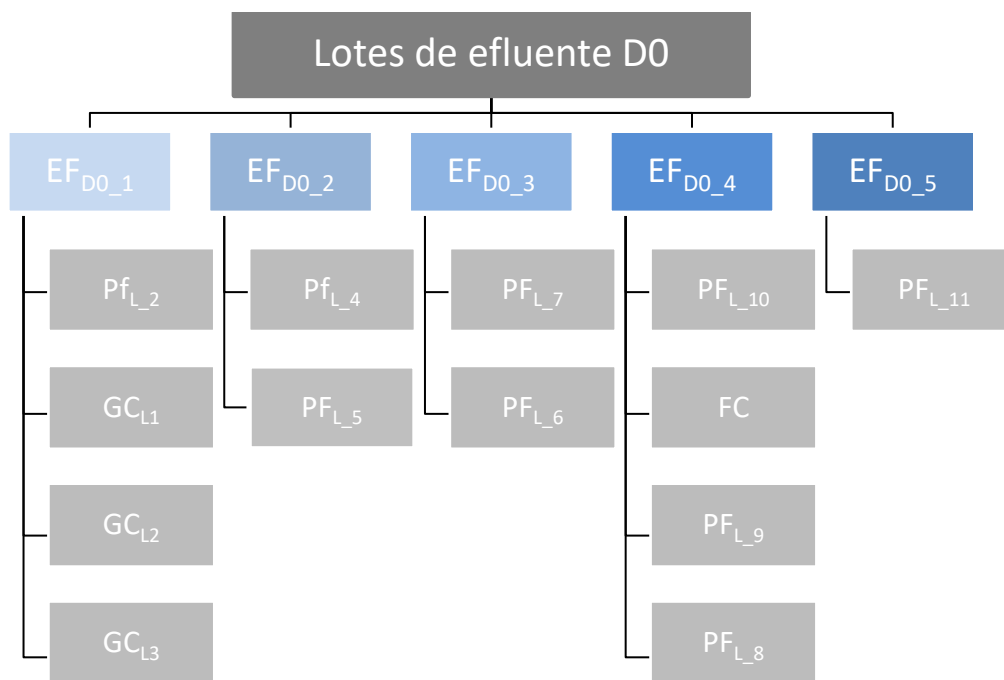
Observando os valores da Tabela 3.1 constata-se que nenhum dos 5 lotes possui um teor de ferro solúvel superior a 1 mg/L. Quando comparado com a concentração de ferro habitualmente praticada nos processos de Fenton, este valor é muito pequeno, pelo que não foi tido em conta aquando o doseamento de ferro na etapa de reação daqueles POA.

A concentração de AOX nos 5 lotes encontra-se dentro da mesma ordem de grandeza, mas varia de uma a duas dezenas entre os diferentes lotes.

Quanto à CQO, os primeiros 4 lotes apresentam uma carga orgânica similar, mas no 5º lote é inferior, sendo que a cor também acompanhou esta tendência.

Relativamente ao pH, todos os lotes apresentaram um valor próximo de $2,2 \pm 0,2$, não necessitando de ajuste aquando a implementação dos processos de Fenton, caso seja usado tal e qual.

Os 5 lotes foram usados em vários ensaios usando diferentes materiais residuais. Nos subcapítulos seguintes apresenta-se os diversos planos experimentais para cada etapa do trabalho laboratorial. Todavia, na figura seguinte encontra-se uma sistematização dos ensaios que foram realizados com os diferentes lotes.



Pf –Pó de ferro; PF-pó de ferro submetido aos processos Fenton GC –grânulos; FC – Fenton convencional.

Figura 3.1- Designação dos diferentes lotes de efluente D0 usados e respetivos materiais ou processos com que foram utilizados neste trabalho.

Os vários materiais residuais testados neste trabalho serão descritos nos próximos subcapítulos, bem como as respetivas designações adotadas.

3.2 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS COM POTENCIAL CATALÍTICO

Recapitulando, o presente trabalho foca-se na procura por materiais residuais ricos em ferro para substituição total ou parcial do ferro “virgem” usado nos processos de Fenton. Para isso, e após a

revisão da literatura e alguns contactos com indústrias e operadores de gestão de resíduos, seleccionaram-se alguns materiais com aparente potencialidade para o efeito pretendido. Alguns desses materiais foram sujeitos a ensaios preliminares de modo a compreender o seu comportamento quando submetidos a diferentes condições.

A escolha dos materiais baseou-se nos indícios da presença de ferro na sua composição. O primeiro passo consistiu numa pesquisa bibliográfica para atualizar o conhecimento do estado de arte sobre esta temática, depois procedeu-se ao contacto com diferentes indústrias, como a metalúrgica e siderúrgica, e por último o contacto pessoal com operadores de gestão de resíduos. Deste processo reuniram-se três tipos de materiais residuais (Tabela 3.2):

- **Grânulos** - são materiais que já se encontravam preparados, porque fazem parte da investigação do grupo no qual se desenvolveu este trabalho. Os referidos grânulos foram preparados com efluentes (da indústria de P&P) e cinza do silo comum da *Navigator Company* de Setúbal, previamente estabilizada durante 3 meses. Os efluentes usados na preparação dos grânulos tipo 1, 2 e 3 foram, respetivamente, D0 bruto, D0 tratado e Ep bruto;
- **Areias de fundição** (com e sem latão) – resíduos (código LER 10 10 08) provenientes de uma indústria de torneiras sanitárias. As amostras pontuais (uma de cada tipo de areia) destes resíduos foram fornecidos por um operador de gestão de resíduos;
- **Pó de ferro** – resíduo com o código LER 12 01 02, proveio de processos de abrasão/decapagem e dos sistemas de extração de poeiras de uma indústria metalomecânica, que processa materiais de ferro e inox. Neste trabalho foram usadas três amostras pontuais, designadas por lotes de pó de ferro (Pf_1, Pf_2 e Pf_3), com a mesma origem, mas momentos de recolha distintos.

Tabela 3.2- Materiais residuais com potencial catalítico estudados neste trabalho.

Material	Origem	Fornecedor
Areias de fundição (AF)	Macharia (torneiras sanitárias)	Operador de gestão de resíduos
Areias de fundição c/latão (AFL)	Macharia (torneiras sanitárias)	Operador de gestão de resíduos
Grânulos tipo 1 (GC1)	Prep.laboratorial	Navigator
Grânulos tipo 2 (GC2)	Prep.laboratorial	Navigator
Grânulos tipo 3 (GC3)	Prep.laboratorial	Navigator
Pó de ferro (Pf)	Cortes de peças metálicas	Operador de gestão de resíduos

Os grânulos não tiveram qualquer tipo de preparação neste trabalho, o que não aconteceu com os restantes materiais. As areias de fundição e o pó de ferro rececionados possuíam várias impurezas e também partículas de diferentes dimensões. Então, as amostras foram crivadas com um peneiro com uma malha <1 mm. Posteriormente aplicou-se o método do quarto para redução do tamanho de amostra para os ensaios subsequentes.

3.3 ENSAIOS PRELIMINARES

Os ensaios preliminares realizados no presente trabalho visaram a seleção do melhor material (residual) “fonte” de ferro para o tratamento do efluente D0 pelos processos de Fenton e foto-Fenton. Para tal foram conduzidos ensaios laboratoriais de lixiviação (Subcapítulo 3.3.1), dos quais foi selecionado aquele material que se considerou ser o mais indicado para o presente trabalho. Com este material selecionado efetuou-se um outro conjunto de ensaios de lixiviação com vista a determinar o tempo mais adequado (mínimo) para solubilizar a quantidade de ferro necessária (ou possível) para os POA (Subcapítulo 3.3.2). Para finalizar esta etapa preliminar do trabalho laboratorial, determinou-se o tempo de tratamento, com os referidos POA, mais indicado para se conseguir elevadas eficiências de remoção de AOX no efluente D0.

3.3.1 Lixiviação

Com vista a seleccionar o material melhor “fonte” de ferro, através da respetiva solubilização, realizaram-se ensaios de lixiviação de acordo com a norma BS EN 12457-4:2002 (BS EN 12457-4:2002, 2002). Os primeiros ensaios foram realizados com água destilada (o lixiviante), tal como é indicado na norma, porém repensou-se alterar o lixiviante para o efluente D0, perspetivando uma futura aplicação à escala industrial (da indústria de P&P). Os materiais e lixiviantes usados nestes ensaios encontram-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3- Materiais residuais submetidos a um ensaio preliminar de lixiviação.

Material residual		Lixiviante
Ref. do ensaio	Descrição	
AF _L	Areias de fundição	Água destilada
AFL _L	Areias de fundição c/ latão	Água destilada
Pf _{L_1}	Pó de ferro (Pf_1)	Água destilada
Pf _{L_2}		
GC _{L1}	Grânulos tipo 1	EF _{D0_1}
GC _{L2}	Grânulos tipo 2	
GC _{L3}	Grânulos tipo 3	

Os ensaios de lixiviação decorreram à temperatura ambiente, durante 24 h, sob agitação orbital (270 rpm) numa razão lixiviante/sólido (L/S) de 10 L/kg; o volume de lixiviante usado foi de 600 mL. Realizaram-se três repetições para cada material. A Figura 3.2 ilustra a etapa de lixiviação e as subsequentes: filtração do eluato (e medição da condutividade do eluato filtrado), acidificação com HNO₃ (65 %) a pH≈2, e armazenamento para posterior quantificação dos teores de ferro solúvel total por absorção atómica, AA (*Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*, n.d.).

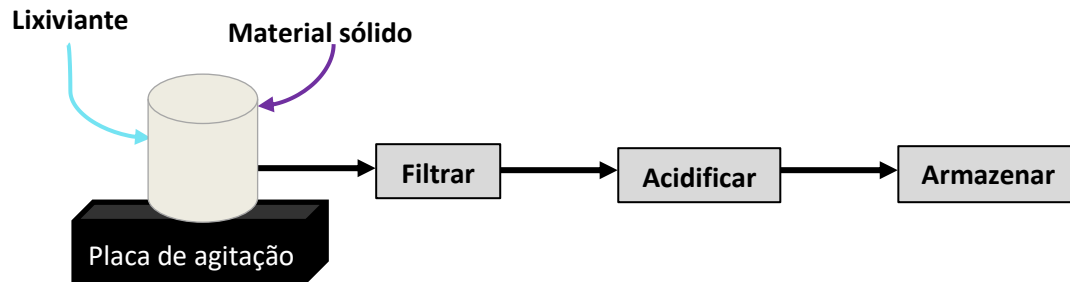


Figura 3.2- Esquema do procedimento experimental adotado nos ensaios de lixiviação.

Adicionalmente, determinou-se a concentração de ferro total presente nos materiais sólidos: areias de fundição e pó de ferro (apenas o 1º lote, Pf_1), por digestão ácida (METHOD 3050B ACID, 1996) e AA.

Não foram quantificados outros elementos para além dos descritos anteriormente, quer nos materiais sólidos quer nos eluatos.

3.3.2 Tempo mínimo de lixiviação

Dos materiais estudados nos ensaios de lixiviação descritos no subcapítulo anterior, verificou-se que o pó de ferro era aquele que disponibilizava maior quantidade de ferro para a solução, sobretudo com o lixivante efluente D0 (Subcapítulo 4.1.1).

Por um lado, de acordo com a norma BS EN 12457-4:2002, os ensaios de lixiviação demoram 24 h, (i.e., são morosos), por outro lado a pretensão deste trabalho não é propriamente realizar teste de conformidade para lixiviação de resíduos (granulares e lamas), como preconiza a referida norma. O que realmente se pretende é mobilizar o ferro da fase sólida para a fase líquida, para posteriormente ser utilizado nos POA de Fenton. O tempo de lixiviação, para que sejam atingidas as concentrações (na fase líquida) mínimas necessárias, pode ser uma variável relevante para a viabilidade da implementação do processo à escala industrial (da indústria de P&P). Neste contexto, foram realizados ensaios de lixiviação a diferentes tempos: 10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 5 h e 24 h.

Na Figura 3.3 encontra-se um esquema do procedimento experimental adotado nesta etapa do trabalho experimental.

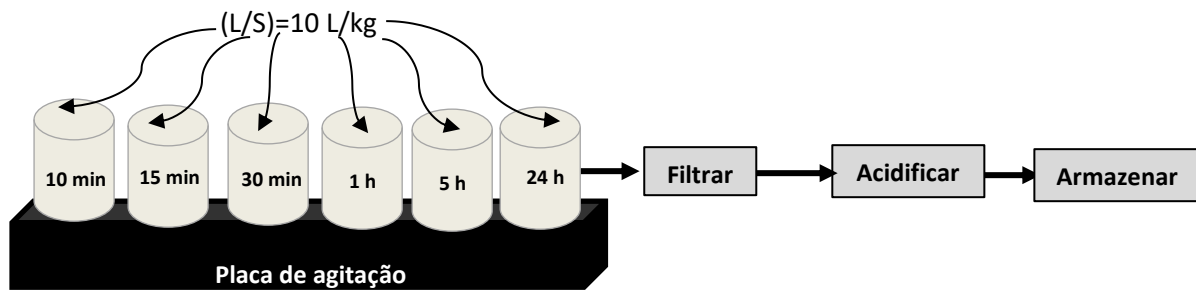


Figura 3.3- Esquema do procedimento experimental adotado nos ensaios de lixiviação para determinação do tempo mínimo.

Estes ensaios foram realizados apenas com efluente D0 (lote 2, lixiviante) e o pó de ferro (lote 2), numa razão $L/S = 10 \text{ L/kg}$, seguindo o mesmo procedimento experimental descrito no subcapítulo anterior.

Cada tempo de lixiviação foi realizado num "batch", com três repetições. Por outras palavras, prepararam-se frascos com as massas de resíduo e de lixiviante, um para cada tempo (pré-definido) de lixiviação.

Os eluatos foram caracterizados em termos de pH e das concentrações de ferro solúvel total e Fe^{3+} (ou Fe(III)).

A Figura 3.4 ilustra as várias fases do processo de determinação do Fe(III) , por complexação com EDTA e titulação (Nakasuka & Tanaka, 1966). À solução (eluato) adiciona-se EDTA e o indicador azul de variamina; este indicador é oxidado pelo Fe(III) , originando uma cor azul escuro. O procedimento experimental adotado neste trabalho foi:

- i. Diluir 1 mL do eluato filtrado em água destilada num fator de diluição (FD) de 21;
- ii. Aquecer a solução a $40 \text{ }^\circ\text{C}$;
- iii. Adicionar 2 gotas do indicador azul de variamina;
- iv. Titular com EDTA (7 mM).

A Figura 3.4 ilustra as tonalidades desenvolvidas pela solução sujeita ao procedimento acima descrito. Após a adição do indicador, este é oxidado pelo Fe(III) presente na solução, e desenvolve-se uma cor arroxeadada (Figura 3.4 a), para concentrações moderadas. Porém, se as concentrações de ferro forem elevadas a cor que se desenvolve é azul escuro, dificultando a etapa seguinte, de titulação. Por este motivo, existe o passo (i) do procedimento experimental. À medida que se titula

com EDTA, a cor da solução vai alterando para cinzento (Figura 3.4 b) e quando o ponto de equivalência é atingido (Figura 3.4 c) a cor é amarela muito ténue.

A concentração de ferro ($C_{Fe^{3+}}$, M) no eluato determina-se pela seguinte equação:

$$C_{Fe^{3+}} = \frac{V_{EDTA} \times C_{EDTA}}{V_{eluato\ diluído}} \times FD \quad (3.1)$$

Onde V_{EDTA} corresponde ao volume de EDTA gasto na titulação, C_{EDTA} é a concentração de EDTA usado na titulação e V_{eluato} é o volume de eluato diluído.

Nota: realizaram-se três repetições para cada eluato.

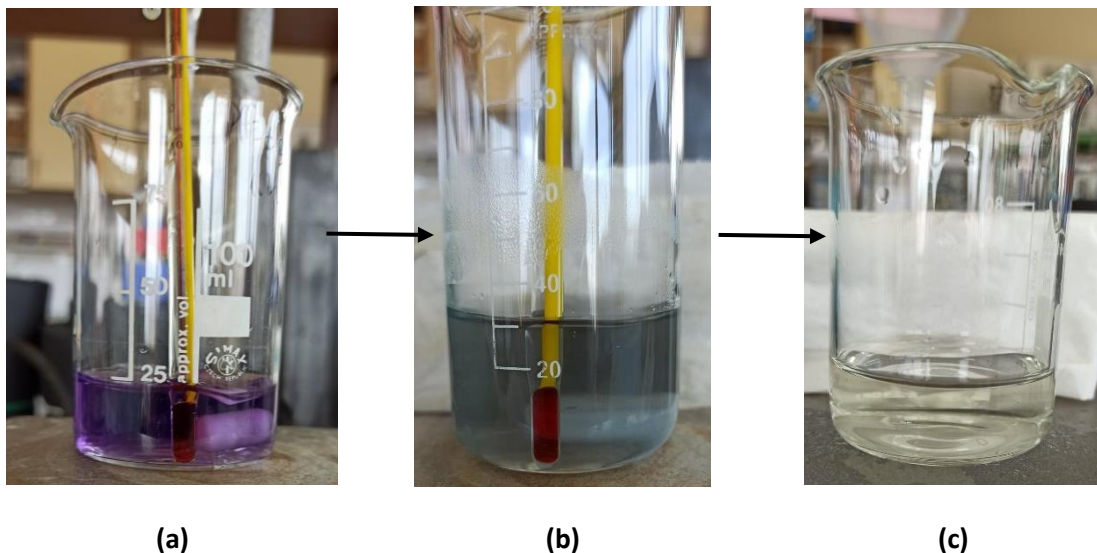


Figura 3.4- Titulação com EDTA para quantificação do ferro no estado de oxidação 3+: (a) solução inicial-cor arroxeada; (b) solução após a adição de EDTA-cor cinzenta; (c) solução final da titulação-cor amarelada

Apesar de terem sido determinados as concentrações de Fe (III) nos eluatos, neste trabalho, desconhece-se o estado de oxidação de todas espécies de ferro que eventualmente estão presentes nesse eluato. O estado de oxidação do ferro em solução depende do pH; por exemplo para uma gama de pH entre 5 e 8, de acordo com a Figura A.1 do Anexo-A, as espécies de ferro existentes são Fe^{2+} , FZV, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ e FeO_4^{2-} .

Realizou-se uma análise de variância (ANOVA) para verificar se os resultados das concentrações de ferro no eluato nos diversos tempos de lixiviação eram ou não significativamente diferentes, do ponto de vista estatístico.

3.3.3 Processos de Fenton

Após a seleção do melhor material residual (i.e., o pó de ferro) e identificação do tempo mínimo de lixiviação (desse material pelo contacto com efluente D0), avançou-se para a avaliação do desempenho catalítico, do material solubilizado, nos processos de Fenton e foto-Fenton. Estes ensaios são designados de “Fenton homogéneo”, porque o eluato usado no tratamento foi filtrado entre a etapa de lixiviação e a de tratamento (POA). Adicionalmente realizou-se um tratamento de Fenton com a suspensão resultante da lixiviação, sem qualquer filtração; este ensaio foi designado de “Fenton heterogéneo”. Na Tabela 3.4 encontra-se a compilação dos ensaios realizados e respetivas condições operacionais.

Tabela 3.4- Referência dos ensaios realizados para determinação do tempo mínimo de tratamento pelos POA, e respetivas condições operacionais.

Ref. dos ensaios	Lote do pó de ferro	Lote do efluente D0	POA	Condições operacionais			
				pH	H ₂ O ₂ (mM)	Tempo reação (min)	Outros
PF _{L_5}	Pf_2	EF _{D0_2}	Fenton homogéneo	≈2 ± 0,2	170	5;10; 15; 30; 60	T=60 ± 2 °C 200 rpm
PF _{L_7}	Pf_3	EF _{D0_3}	Fenton heterogéneo	≈2 ± 0,2	170	5; 15	T=60 ± 2 °C 200 rpm
PF _{L_6}	Pf_3	EF _{D0_3}	foto-Fenton homogéneo	≈2 ± 0,2	170	5; 10; 15; 30; 60	T=60 ± 2 °C 200 rpm UV 150 W/m ²

O procedimento adotado nos ensaios de Fenton e foto-Fenton homogéneos, que constam na tabela anterior, foi o seguinte:

- i. Lixiviação do pó de ferro com efluente D0, L/S = 10 L/kg, durante 10 min, à temperatura ambiente;
- ii. Filtração do eluato resultante do passo anterior;
- iii. Recolheram-se duas amostras de eluato para posteriormente analisar os teores de AOX e ferro solúvel. Preservaram-se estas amostras;
- iv. Ajustou-se (sempre que necessário) o pH do eluato para um valor de ≈ 2, com HNO₃ (65 %, Panreac);

- v. Transferiu-se 500 mL de eluato ($\text{pH} \approx 2$) para um foto-reator de 700 mL, Peschl MPDS Basic Batch-L de quartzo equipado com uma lâmpada UV TQ150 de média pressão UVA + UVB (297 - 436 nm) 150 W. O reator foi aquecido por uma placa de aquecimento e com agitação magnética;
- vi. Aqueceu-se o eluato até à temperatura desejada, 60 °C, sob agitação magnética 200 rpm;
- vii. Adicionou-se o volume de H_2O_2 (30 % m/v, Panreac) necessário para assegurar uma concentração inicial de 170 mM;
- viii. Ligou-se a lâmpada UV, no caso do foto-Fenton;
- ix. Deixou-se reagir o tempo pré-estabelecido para o tratamento (*Tabela 3.4*);
- x. À mistura reacional adicionou-se sulfito de sódio (solução aquosa 1,5 M Na_2SO_3 , Fisher, 98% pureza) para interromper as reações;
- xi. Depois de arrefecida, três alíquotas de 30 mL da mistura reacional foram retiradas e acidificadas ($\text{pH} < 2$) com H_2SO_4 (95%, Panreac). Posteriormente as alíquotas foram armazenadas no frigorífico (4 °C) para posterior determinação da concentração de AOX e ferro solúvel total.

Nota:

- ✓ A intensidade de radiação UV usada limitou-se ao equipamento experimental disponível;
- ✓ Exceção no procedimento descrito aquando a realização dos ensaios PF_{L_5} : efetuou-se uma lixiviação única e o eluato resultante, após filtração, foi subdividido para cada um dos tratamentos a diferentes tempos. Destes tratamentos realizaram-se 3 repetições.

Realizou-se uma análise de variância (ANOVA), para os ensaios “(foto)Fenton homogéneo”, com o objetivo de verificar se os resultados das remoções de AOX do $\text{EF}_{\text{D}0}$ nos diversos tempos de tratamento eram ou não significativamente diferentes do ponto de vista estatístico.

O ensaio do “Fenton heterogéneo” não foi realizado no mesmo reator que os ensaios “homogéneos”, porque o material em suspensão poderia danificar o reator e/ou os seus acessórios. Esse também foi o motivo pelo qual não se levou a cabo um ensaio “foto-Fenton heterogéneo”. Assim, ensaios de Fenton heterogéneos tiveram lugar num frasco de vidro, a operar em descontínuo (*batch*), encamisados, aquecidos por uma placa de aquecimento a 60 °C; a agitação foi garantida manualmente, face às características magnéticas do material em suspensão que impediam uma agitação magnética eficiente.

Notas adicionais:

- ✓ Foram realizadas três repetições de cada condição.
- ✓ A Figura 3.6 ilustra os vários passos do procedimento experimental descrito anteriormente.
- ✓ Os valores de pH, concentração de H₂O₂ e temperatura adotados basearam-se em estudos prévios (e.g. Ribeiro *et al.* (2020)) do grupo de investigação no seio do qual decorreu este trabalho. O valor de pH e o da temperatura correspondem às condições reais (industriais) às quais o efluente D0 é enviado para tratamento. Todavia, no Subcapítulo 2.1.2 referiu-se que a temperatura usada para os processos Fenton é, tipicamente, em torno de 25 a 30 °C. Prevendo uma futura implementação industrial do processo aqui testado, e as características do efluente D0 na indústria, optou-se por realizar os ensaios a 60 °C, para evitar custos adicionais relacionados ao ajuste de temperatura.
- ✓ Relativamente aos tempos de reação (ou tratamento), a sua seleção teve por base os trabalhos já realizados, que constam na Tabela 2.2. Contudo, o ensaio PFL_7 apenas foi realizado para 5 e 15 min, dada a dificuldade de garantir tanto a temperatura como a agitação por um período de tempo superior.
- ✓ Nem todos ensaios que constam da Tabela 3.4 foram realizados com o mesmo lote de pó de ferro, nem com o mesmo lote de efluente D0, o que limita a sua intercomparação. Isto deveu-se ao facto de os ensaios não terem sido realizados na mesma janela temporal (do ano letivo). A realização dos dois últimos (PFL_6 e PFL_7) não estava prevista no plano (inicial) de ensaios preliminares, e quando se decidiu realizá-los não se dispunha dos mesmos lotes de materiais usados no primeiro tratamento (PFL_5).
- ✓ A quantificação de AOX (Figura 3.6) foi realizada por adsorção em carvão ativado, seguida da combustão do carvão carregado e titulação coulométrica, de acordo com EN 0000: 2003* (Tc *et al.*, 2003), ISO 9562: 2004 e o método EPA 1650C*(Method 1650 & Titration, 1997). Para esse fim, foi utilizado um analisador Thermo TOC 1200 AOX / Carbono Total.

As eficiências de remoção foram calculadas para cada uma das etapas: lixiviação, tratamento (pelo POA), e a global. As expressões usadas no cálculo destas eficiências são apresentadas de seguida.

Eficiência de remoção de AOX na etapa de lixiviação:

$$\eta_{lixiviação} = \frac{AOX_{efluente\ Do\ bruto} - AOX_{eluato}}{AOX_{efluente\ Do\ bruto}} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde $\eta_{lixiviação}$ corresponde à eficiência de remoção do AOX na etapa de lixiviação, $AOX_{efluente\ D0\ bruto}$ é a concentração de AOX no efluente D0 antes da lixiviação e AOX_{eluato} representa a concentração de AOX no final da lixiviação, ou seja no eluato.

Eficiência de remoção de AOX na etapa de tratamento por um POA:

$$\eta_{POA} = \frac{AOX_{eluato} - AOX_{final}}{AOX_{eluato}} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde η_{POA} corresponde à eficiência de remoção do AOX na etapa de tratamento por uma das variantes dos processos de Fenton e AOX_{final} é a concentração de AOX no efluente D0 tratado (após ter sido submetido à etapa de lixiviação e de tratamento por um POA).

Eficiência global de remoção de AOX:

$$\eta_{global} = \frac{AOX_{efluente\ D0\ bruto} - AOX_{final}}{AOX_{efluente\ D0\ bruto}} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde η_{global} corresponde à eficiência de remoção do AOX global, ou seja, nas etapas de lixiviação e de tratamento.

Os resultados destes ensaios preliminares foram determinantes na definição do plano experimental subsequente. Esses resultados encontram-se no Subcapítulo 4.1, mas importa salientar os pontos seguintes:

- ✓ Dos materiais residuais, o pó de ferro foi aquele que disponibilizou maior quantidade de ferro para a solução, sendo por isso o material selecionado neste trabalho de dissertação para substituir o ferro (virgem) nos processos de Fenton;
- ✓ Não só por uma questão de sustentabilidade, mas também porque a mobilização do ferro (dos materiais sólidos) foi maior, selecionou-se como lixiviante o efluente D0;
- ✓ Na etapa de lixiviação, 10 minutos foram suficientes para garantir uma concentração de ferro solúvel (no eluato efluente D0) necessária para os processos de Fenton;
- ✓ O tempo de tratamento para remoção de AOX, por ambos os POA, e nas condições operatórias (T, pH, [H₂O₂], agitação) definidas na Tabela 3.4, foi estabelecido nos 10 minutos.

Posto isto, com base nestas condições, prosseguiu-se para uma avaliação mais sistematizada do desempenho catalítico do pó de ferro solubilizado (e também em suspensão), nos processos de Fenton e foto-Fenton com vista a remoção de AOX do efluente D0.

3.4 REMOÇÃO DE AOX DO EFLUENTE D0

Os processos de Fenton (com ou sem radiação UV) consistem numa etapa de reação, para a qual são adicionadas duas soluções aquosas de: (i) H_2O_2 , o oxidante, e (ii) ferro (e.g. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), o catalisador. Neste trabalho está a ser investigada a substituição da fonte de ferro “convencional” por outra, com base num resíduo sólido (ferroso). Isto implica existência de uma etapa de lixiviação a montante da etapa de reação (ou tratamento), cujo lixiviante é precisamente o efluente que se pretende tratar. Aqui surgem algumas questões fulcrais:

1. Quão afetada poderá ser a mobilização do ferro pelos lotes de pó de ferro e/ou de efluente D0?
2. Haverá alguma remoção de poluentes, mais concretamente de AOX, na etapa de lixiviação?
3. De que forma a etapa de lixiviação afetará o rendimento dos POA aplicados a jusante?

Para responder à primeira, segunda e terceira questão, realizaram-se ensaios de lixiviação com o mesmo lote de pó de ferro (Pf_3) e com o mesmo lote de efluente D0 (EF_{D0_4}), de acordo com o procedimento experimental descrito no Subcapítulo 3.3.1, para 10 minutos de lixiviação. Foram recolhidas amostras de efluente antes e após a lixiviação, para quantificação de AOX e ferro solúvel total. Os resultados foram comparados com os já obtidos nos ensaios de lixiviação realizados nos ensaios preliminares.

Os eluatos resultantes das lixiviações foram tratados de seguida pelos processos de Fenton (“Fenton homogéneo”) e foto-Fenton (“foto-Fenton homogéneo”). Também foi implementado o tratamento “Fenton heterogéneo”. No Subcapítulo 3.4.2 encontram-se mais detalhes sobre estes ensaios. Também foram realizados ensaios de tratamento do efluente D0 com Fe(II) e Fe(III) comerciais, designados como processos “convencionais” (Subcapítulo 3.4.1). A figura seguinte resume os ensaios de tratamento realizados.

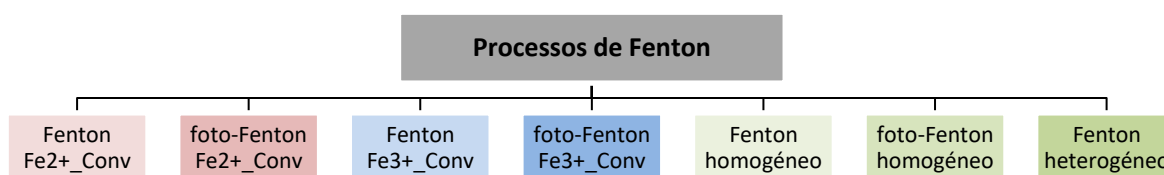


Figura 3.5-Ensaio realizados para a remoção de AOX do efluente D0, visando avaliar a atividade catalítica do pó de ferro.

Os processos de Fenton (FC) e foto-Fenton (fFC) convencionais constituem uma referência aquando a avaliação de desempenho dos processos “homólogos” onde foi usado ferro de origem num material residual.

3.4.1 Fe²⁺ e Fe³⁺ comerciais

De acordo com o referido anteriormente, usou-se ferro tanto no estado de oxidação 2+ como 3+ (Tabela 3.5). Para os ensaios de Fenton e foto-Fenton com o ferro no estado de oxidação 2+ foi utilizada uma solução aquosa 0,8 M de FeSO₄.7H₂O (99,0% pa, Panreac), e nos ensaios com o ferro no estado de oxidação 3+ uma solução aquosa 0,5 M de Fe₂O₁₂S₃.5H₂O (97,0% pa, Acros).

As condições operacionais adotadas, como já referido no Subcapítulo 3.3.3, basearam-se em estudos prévios (e.g. Ribeiro *et al.* (2020)) do grupo de investigação no seio do qual decorreu este trabalho.

Tabela 3.5-Condições operacionais adotadas nos ensaios de Fenton e foto-Fenton convencional com $E_{f_{D0_4}}$ a um pH $\approx 2 \pm 0.2$ e 10 min de tratamento.

Ref. do ensaio	POA	Condições operacionais		
		Catalisador (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	Outros
FC ²⁺	Fenton homogéneo	8,5 (Fe ²⁺)	177	T = 60 ± 2 °C 200 rpm
fFC ²⁺	foto-Fenton homogéneo	2 (Fe ²⁺)	178	T = 60 ± 2 °C 200 rpm UV 150 W/m ²
FC ³⁺	Fenton homogéneo	5,5 (Fe ³⁺)	170	T = 60 ± 2 °C 200 rpm
fFC ³⁺	foto-Fenton homogéneo	1 (Fe ³⁺)	153	T = 60 ± 2 °C 200 rpm UV 150 W/m ²

Notas:

- ✓ O catalisador foi adicionado quando o efluente se encontrava à temperatura desejada, previamente à adição do oxidante;
- ✓ Realizaram-se 3 repetições de cada tratamento.

No final de cada ensaio foram recolhidas, processadas e armazenadas amostras, seguindo os passos x e xi do procedimento descrito no Subcapítulo 3.3.3 e ilustrado na Figura 3.6.

3.4.2 Ferro de origem residual

Os eluatos, provenientes da etapa de lixiviação com o pó de ferro (lote Pf_3) e com efluente D0 (lote EF_{D0_4}), foram tratados com o processo de Fenton e foto-Fenton. Também foi tratada pelo processo de Fenton a suspensão resultante de uma das lixiviações, sem filtração, i.e. “Fenton heterogéneo”. Na Tabela 3.6 encontra-se um resumo destes ensaios, com as respetivas referências e condições operacionais.

Realizada a etapa de lixiviação, que antecede os ensaios de Fenton modificados, procedeu-se ao tratamento dos eluatos. De modo a mitigar possíveis fontes de erro, todos os ensaios foram realizados com igual lote do material sólido e líquido, Tabela 3.6, sendo analisada a concentração de AOX: (i) no efluente D0bruto, (ii) no efluente sujeito a lixiviação, pré Fenton, e ainda (iii) no efluente tratado, pós Fenton.

Tabela 3.6 - Ensaios de tratamento dos eluatos com os processos de Fenton, para remoção de AOX pelos processos de Fenton e foto-Fenton, e respetivas condições operacionais.

Ref. do ensaio	Lote do pó de ferro	Lote do efluente D0	POA	Condições operacionais			
				pH	H ₂ O ₂ (mM)	Tempo reação (min)	Outros
PF _{L_8}	Pf_3	EF _{D0_4}	Fenton homogéneo	≈2 ± 0,2	170	10	T = 60 ± 2 °C 200 rpm
PF _{L_9}	Pf_3	EF _{D0_4}	foto-Fenton homogéneo	≈2 ± 0,2	170	10	T = 60 ± 2 °C 200 rpm
PF _{L_10}	Pf_3	EF _{D0_4}	Fenton heterogéneo	≈2 ± 0,2	170	10	T = 60 ± 2 °C 200 rpm UV 150 W/m ²

O procedimento experimental adotado nestes ensaios encontra-se descrito no Subcapítulo 3.3.3. Realizaram-se três repetições de cada tratamento.

Tendo em mente a viabilidade da valorização do resíduo sólido (pó de ferro) na aplicação estudada no presente trabalho, e já numa fase final do trabalho laboratorial, testou-se a possibilidade de reutilização do sólido no mesmo processo, i.e., em lixiviações sucessivas com efluente D0, seguindo-se o tratamento pelo processo de Fenton. O planeamento experimental desta última série de ensaios encontra-se descrita no subcapítulo seguinte.

3.5 REUTILIZAÇÃO DO MATERIAL RESIDUAL FONTE DE FERRO

Numa fase final da componente prática deste trabalho, e perante os resultados promissores obtidos nas etapas anteriores, considerou-se pertinente investigar outros aspetos relevantes para a viabilidade do fornecimento de ferro (para o processo de Fenton), recorrendo a um resíduo e não a materiais comerciais convencionais. Neste contexto, planeou-se investigar:

- Uma razão de lixiviante/resíduo (L/S) numa ordem de grandeza superior à testada em todos os ensaios anteriores, i.e., L/S = 100 L/kg.

- O número de lixiviações às quais o resíduo poderia ser sujeito, sem comprometer a eficiência do tratamento de Fenton na remoção de AOX.
- Separação de partículas em suspensão na solução resultante da etapa de lixiviação, por ação de um campo magnético (íman).

Os dois primeiros pontos anteriores permitem reduzir significativamente os quantitativos de resíduos (pó de ferro) necessários por metro cúbico de efluente tratado, e também os quantitativos de resíduos a gerir “à saída do sistema”.

O terceiro, e último ponto, permite reduzir os custos associados a uma filtração (materiais, manutenção, etc.), mas não pode assegurar-se que o efluente tratado esteja isento de partículas em suspensão, provenientes do pó de ferro. Além disso, em bom rigor, o processo de Fenton não deverá ser classificado como “homogéneo”.

Nesta última série de ensaios laboratoriais usou-se o lote de pó de ferro Pf_3 e o lote de efluente EF_{D0_5}. Os ensaios realizaram-se em triplicado, adotando o seguinte procedimento experimental:

- i. Lixiviação do pó de ferro com efluente D0, L/S = 100 L/kg, durante 10 min, à temperatura ambiente, numa placa de agitação orbital;
- ii. A suspensão resultante do passo anterior foi deixada repousar sobre uma placa de agitação magnética. Adicionalmente passou-se um íman, suavemente, pelo sobrenadante.
- iii. Extraiu-se o sobrenadante (eluato), e as partículas do pó de ferro permaneceram no frasco;
- iv. Recolheram-se duas amostras de eluato para posteriormente analisar os teores de AOX e ferro solúvel. Preservaram-se estas amostras;
- v. Ao pó de ferro adiciona-se o mesmo volume de D0 usado no passo “i” e inicia-se uma nova lixiviação.

Efetuarão-se 5 ciclos de lixiviações (sucessivas).

O eluato resultante do passo “iii” foi tratado pelo processo de Fenton, seguindo o procedimento descrito no Subcapítulo 3.3.3 a partir da etapa v. As condições operatórias foram as que constam na Tabela 3.4 para o processo de Fenton, com um tempo de tratamento de 10 min.

Realizou-se uma análise de variância (ANOVA), com sentido de verificar se os resultados da remoção de AOX do EF_{D0_5} nos diversos ciclos de lixiviação, submetidos ao processo Fenton, eram ou não significativamente diferentes do ponto de vista estatístico.

Notas adicionais:

- ✓ Não foi necessário um ajuste de pH após a etapa de lixiviação.
- ✓ A razão L/S de 100 L/kg só pode ser garantida na primeira lixiviação. Nas lixiviações seguintes (vários ciclos) poderá ter ocorrido alguma perda de material sólido quer por solubilização quer por não ter sido separado aquando da aplicação do campo magnético.
- ✓ O Fenton foi o único POA usado no tratamento dos eluatos (em triplicado) de cada ciclo de reutilização.
- ✓ Na Figura 3.6 encontra-se representado pelas setas a tracejado, as etapas que foram alteradas nos ensaios de reutilização, relativamente aos ensaios realizados nos subcapítulos anteriores.

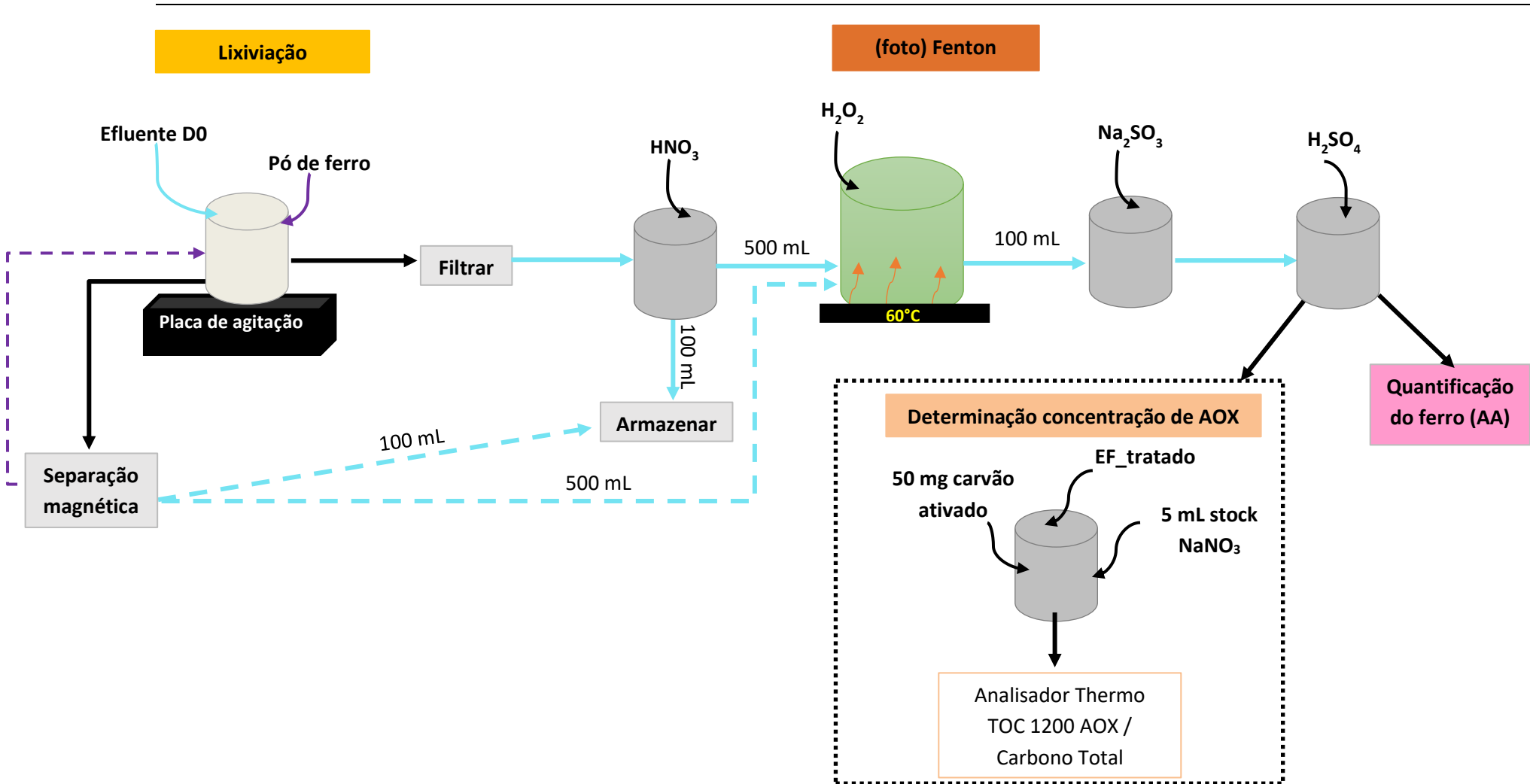


Figura 3.6 Esquema geral do procedimento experimental adotado para o fornecimento de ferro, com origem em materiais residuais, para nos processos de Fenton e foto-Fenton

3.6 ESTIMATIVA DOS CUSTOS OPERACIONAIS

O objetivo deste trabalho experimental é dar contributos para a redução dos impactos ambientais associados aos processos de Fenton, mas também minimizar custos económicos da sua implementação. No sentido de averiguar se as alterações processuais estudadas nas etapas anteriores não imputam custos adicionais aos processos “convencionais”, realizou-se uma estimativa dos custos associados a cada uma das alternativas de tratamento estudadas neste trabalho. Nesta estimativa foram considerados os produtos químicos e a eletricidade aos preços mencionados na Figura 3.7. Considerou-se que o resíduo sólido (fonte de ferro) não tinha qualquer valor de mercado, i.e., entra no processo a custo zero.

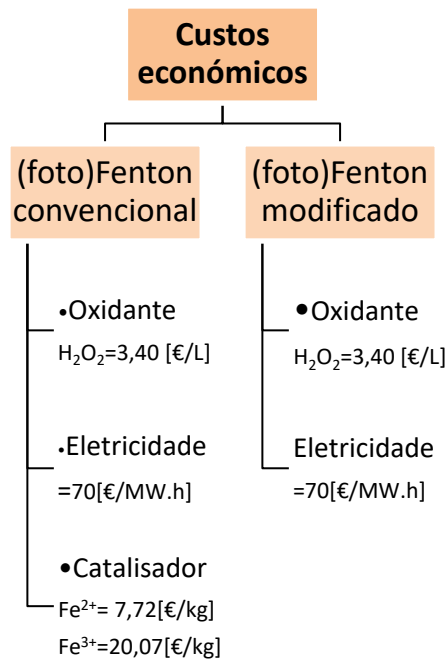


Figura 3.7- Preços de materiais e eletricidade considerados na estimativa dos custos operacionais dos processos de Fenton convencional e modificado.

Note-se que na figura anterior o processo designado por “(foto) Fenton convencional” corresponde aos processos de Fenton e foto-Fenton em que o ferro consumido é de origem comercial (ferro virgem), e o designado por “(foto)Fenton modificado” corresponde às alternativas estudadas neste trabalho, i.e., o ferro fornecido ao processo provém da lixiviação de um resíduo.

Os produtos químicos considerados foram: H_2O_2 30% (m/v), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (catalisador Fe^{2+}) ou, em alternativa, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{S}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (catalisador Fe^{3+}). O preço destes produtos foi obtido na empresa Acros Organics B.V.B.A, aquando a sua aquisição em quantidades de pequena- escala (embalagens até 5 L ou 5 kg). O consumo de eletricidade considerado corresponde apenas ao funcionamento da lâmpada UV no processo foto-Fenton, e da placa agitação orbital da etapa de lixiviação, os gastos de energia da placa de aquecimento não foram tidos em consideração. O preço da eletricidade foi determinado com base num valor de mercado típico deste setor industrial em Portugal.

Nota: não foram tidos em conta custos de transporte do resíduo.

3.7 CONCLUSÃO

Para a componente laboratorial do presente trabalho planeou-se uma série de ensaios preliminares com o objetivo de selecionar, de entre vários candidatos, o material residual com maior potencial para fornecer ferro para os processos de Fenton. Estes ensaios visaram também a definição do tempo mínimo de lixiviação necessário para se atingirem concentrações de catalisador necessárias aos POA, e o lixiviante mais adequado. O tempo de reação (tratamento) foi igualmente definido nesta etapa do trabalho.

Seguidamente, planeou-se um conjunto de ensaios com o objetivo de avaliar do desempenho catalítico do resíduo selecionado, em várias versões do processo de Fenton (homogéneo, heterogéneo e foto-Fenton), tendo como parâmetro de controlo a eficiência remoção de AOX do efluente D0.

O plano de reutilização do material residual foi também contemplado, tendo sempre em mente uma futura implementação à escala industrial das ideias desenvolvidas neste trabalho.

Na Tabela 3.7 encontra-se uma compilação dos ensaios laboratoriais planeados para este trabalho, onde constam, entre outros, os diferentes lotes de materiais residuais e de efluente D0 usados.

Tabela 3.7- Resumo dos ensaios laboratoriais realizados no presente trabalho.

Referência do Subcapítulo	Referência do ensaio	Resíduo dólido	Ensaio	Material Líquido	Tempo de amostragem [min]	
Ensaio preliminares	AF _L	Areias de fundição	Lixiviação	Água destilada	24 h	
	AF _D		Digestão ácida	-	-	
	AFL _L	Areias de fundição c/ latão	Lixiviação	Água destilada	24 h	
	AFL _D		Digestão ácida	-	-	
	Pf _{L_1}	Pó de ferro (Pf_1)	Lixiviação	Água destilada	24 h	
	Pf _{L_2}	Pó de ferro (Pf_1)	Lixiviação	EF _{D0_1}	24 h	
	Pf _{D_3}	Pó de ferro (Pf_1)	Digestão ácida	-	-	
	Pf _{L_4}	Pó de ferro (Pf_2)	Lixiviação	EF _{D0_2}	0,17; 0,25 ;0,5; 1; 5; 24	
	PF _{L_5}	Pó de ferro (Pf_2)	Lixiviação/Fenton homogéneo	EF _{D0_2}	10/5;10;15;30;60	
	PF _{L_6}	Pó de ferro (Pf_3)	Lixiviação/foto-Fenton homogéneo	EF _{D0_3}	10/5;10;15;30;60	
	PF _{L_7}	Pó de ferro (Pf_3)	Lixiviação/Fenton heterogéneo	EF _{D0_3}	10/5;15;	
	GL ₁	Grânulos tipo 1	Lixiviação	EF _{D0_1}	24 h	
	GL ₂	Grânulos tipo 2				
GL ₃	Grânulos tipo 3					
Remoção de AOX do efluente D0: Lixiviação	Pf _{L_4}	Pó de ferro (Pf_2)	Lixiviação	EF _{D0_2}	0,17; 0,25 ;0,5; 1; 5; 24	
	PF _{L_5}	Pó de ferro (Pf_2)	Lixiviação/Fenton homogéneo	EF _{D0_2}	10/10	
	PF _{L_6}	Pó de ferro (Pf_3)	Lixiviação/foto-Fenton homogéneo	EF _{D0_3}		
	PF _{L_8}		Lixiviação/Fenton homogéneo	EF _{D0_4}		
	PF _{L_9}		Lixiviação/foto-Fenton homogéneo			
	PF _{L_10}		Lixiviação/Fenton heterogéneo			
Remoção de AOX do efluente D0: Processos de Fenton	FC ²⁺		FeSO ₄ .7H ₂ O	Fenton_convencional	EF _{D0_4}	10
	fFC ²⁺	foto-Fenton_convencional				
	FC ³⁺	Fe ₂ O ₁₂ S ₃ .5H ₂ O	Fenton_convencional	10/10		
	fFC ³⁺		foto-Fenton_convencional			
	FHom ou PF _{L_8}		Lixiviação/Fenton homogéneo			
	ffHom ou PF _{L_9}	Pó de ferro (Pf_3)	Lixiviação/foto-Fenton homogéneo	10/10		
	FHet ou PF _{L_10}		Lixiviação/Fenton heterogéneo			
Ensaio de reutilização	PF _{L_11}	Pó de ferro (Pf_3)	Lixiviação/Fenton	EF _{D0_5}	10/10	

A Tabela 3.7 procurou aglomerar os ensaios segundo o subcapítulo em que os mesmos foram realizados/analizados. Por exemplo, os ensaios PFL₄, PFL₅ e PFL₆, apesar de realizados no subcapítulo denominado “ensaio preliminares” os resultados obtidos nos mesmos, além de apresentados nesse mesmo subcapítulo, foram também necessários para responder à questão 1, 2 e 3 colocadas no Subcapítulo 3.4. O mesmo acontece com os ensaios PFL₇; PFL₉ e PFL₁₀, quando referidos no subcapítulo “Remoção de AOX do efluente D0: Lixiviação”, apenas são apresentados

os resultados referentes a etapa de lixiviação que permitiram responder a questão 1, 2 e 3 consequentemente no subcapítulo “Remoção de AOX do efluente D0: Processos de Fenton” são apresentados os resultados do processo de Fenton.

Finalmente, também se incluiu neste estudo uma avaliação (estimativa) económica dos processos estudados.

No capítulo seguinte são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos diferentes ensaios experimentais realizados, bem como os referentes à avaliação económica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos diferentes trabalhos realizados. No Subcapítulo 4.1 são apresentados os ensaios preliminares, onde no Subcapítulo 4.1.1 são identificados os materiais residuais promissores para aplicação nos processos Fenton.

Após a seleção do material fonte de ferro, foi determinado o tempo de lixiviação mínimo que garantisse a concentração de ferro necessária aos POA usados no tratamento do efluente D0 (Subcapítulo 4.1.2). Seguidamente, no Subcapítulo 4.1.3 foi selecionado, o tempo de tratamento pelos processos de Fenton, onde a remoção de AOX se verifica promissora. Os resultados referentes à mobilização do ferro na etapa de lixiviação e os relativos à remoção de AOX quando aplicados os processos de Fenton convencionais e modificados, encontram-se no Subcapítulo 4.2.

O Subcapítulo 4.3 é dedicado aos resultados alcançados no estudo da reutilização do material sólido. No Subcapítulo 4.4 apresenta-se uma análise comparativa entre os custos associados ao processos convencionais e às novas soluções propostas. Por último, no Subcapítulo 4.5 são elencadas as principais conclusões deste capítulo.

4.1 ENSAIOS PRELIMINARES

Os diferentes materiais residuais, identificados (Subcapítulo 3.2) como tendo potencialidade para fornecer ferro para os processos de Fenton, foram sujeitos a ensaios de lixiviação; os respetivos eluatos foram analisados quanto ao teor de ferro solúvel: total. Estes resultados encontram-se no Subcapítulo 4.1.1.

A determinação do tempo mínimo de lixiviação e a análise do teor de ferro solúvel: total e Fe (III) encontram-se no subcapítulo 4.1.2. No subcapítulo 4.1.3 é estabelecido o tempo de reação do processo Fenton.

4.1.1 Lixiviação

Os resultados dos ensaios preliminares de lixiviação dos vários resíduos sólidos estudados neste trabalho, obtidos de acordo com os procedimentos descritos no Subcapítulo 3.3.1, encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Características dos eluatos dos materiais residuais (sólidos) estudados neste trabalho. Tempo de lixiviação de 24 h.

Ref. do ensaio	Material residual	pH	Condutividade [mS/cm]	*Fe _{eluato}	
				[mg/L]	[mM]
AF _L	Areias de fundição	6,81 ± 0,19	2,85 ± 0,06	ND	ND
AFL _L	Areias de fundição c/ latão	7,30 ± 0,39	0,23 ± 0,01	ND	ND
Pf _{L_1}	Pó de ferro (Pf_1)	8,55 ± 0,08	0,63 ± 0,05	ND	ND
Pf _{L_2}	Pó de ferro (Pf_1)	6,48 ± 0,07	4,37 ± 0,08	591 ± 20 [#]	10,6 ± 0,4
GC _{L_1}	Grânulos tipo 1	8,83 ± 0,06	9,80 ± 0,10	4,12 ± 0,12	0,07 ± 0,04
GC _{L_2}	Grânulos tipo 2	9,33 ± 0,03	9,53 ± 0,21	3,98 ± 0,23	0,07 ± 0,03
GC _{L_3}	Grânulos tipo 3	9,18 ± 0,12	9,80 ± 0,36	3,54 ± 0,12	0,06 ± 0,03

ND – não detetável; *Ferro solúvel total; [#]Valor determinado com base em apenas duas repetições.

Relembra-se que, os ensaios de lixiviação AF_L, AFL_L e Pf_{L_1} foram realizados com água destilada, e os restantes com efluente D0.

Analisando os resultados da Tabela 4.1 verifica-se que os ensaios em que a água destilada foi o lixiviante, as concentrações de ferro no eluato encontram-se abaixo do limite de deteção do método usado na quantificação. Isto significa que a valores de pH ligeiramente ácidos a neutros, a mobilização de ferro é muito diminuta, nos três materiais testados: areias de fundição, areias de fundição c/ latão e pó de ferro (lote 1). Observando os (baixos) valores da condutividade dos eluatos, infere-se que o mesmo se deve passar com outras espécies químicas passíveis de serem solubilizadas. Os valores de pH dos eluatos evidenciam que as areias são neutras e o pó de ferro é ligeiramente alcalino.

Nos ensaios Pf_{L_1} e Pf_{L_2}, os lixiviantes foram a água destilada e o efluente D0, respetivamente. Comparando as características dos dois eluatos, constata-se que as quantidades de ferro mobilizadas com o efluente D0 são substancialmente superiores às registadas com água destilada.

Uma justificação plausível para este resultado é o facto do processo de lixiviação ter decorrido sempre na gama ácida, pois o pH inicial (do efluente D0) é de 2 e o pH final (do eluato) é de 6,48. A solubilidade dos metais é bem conhecida por ser favorecida em meios ácidos. Todavia, não pode ser esquecido o facto que o efluente D0 possui, certamente, uma matriz complexa e desconhecida que, por sua vez, pode influenciar a solubilidade das espécies químicas. A condutividade do eluato do ensaio Pf_{L_2} é também superior à do eluato do ensaio Pf_{L_1}, o que é uma evidência da existência de uma maior mobilização de espécies da fase sólida para a fase líquida.

No que concerne aos grânulos, não se registam diferenças expressivas entre as três tipologias, em qualquer um dos parâmetros analisados: pH, condutividade e concentração de ferro solúvel total. Atendendo aos valores de pH, conclui-se que estes materiais são fortemente alcalinos, o que não é surpreendente atendendo aos materiais com que foram preparados (cinzas de biomassa). As concentrações de ferro nos eluatos dos grânulos são muito inferiores às registadas no eluato do pó de ferro, pelo que os grânulos não prosseguiram para os próximos passos desta investigação. O mesmo aconteceu com as areias, apesar de elas não terem sido caracterizadas em ensaios de lixiviação com efluente D0. (Nota: as areias de fundição foram ainda caracterizadas em termos de concentração de ferro (no sólido)).

As concentrações de ferro nos materiais sólidos: areias de fundição e pó de ferro (lote 1, Pf₁) encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 4.2-Concentração de ferro nas areias de fundição e no pó de ferro (Pf₁).

Referência	Material residual	Fe [mg/g bs]
AF _D	Areias de fundição	0,430 ± 0,056
AFL _D	Areias de fundição c/latão	0,121 ± 0,013
Pf _{D_3}	Pó de ferro	487 ± 24*

* Valor determinado com base em apenas duas repetições.

As amostras digeridas para a determinação da concentração de ferro, foram previamente secas numa estufa, tendo-se registado os seguintes teores de humidade: (i) areias de fundição: 0,6 %; (ii) areias de fundição c/ latão: 0,7 %; (iii) pó de ferro: 11%.

Nota: Os lotes de pó de ferro 2 e 3 apresentaram um teor de humidade inferior a 1 %.

Dos três materiais que constam na Tabela 4.2, o pó de ferro é sem dúvida o mais rico em ferro, o que é um resultado expectável. Este material é constituído por cerca de 50 % de ferro.

A mobilização do ferro da matriz sólida do pó de ferro para o efluente D0, em 24 h, é cerca de 1,4 % (m/m).

Em suma, desta etapa elege-se o pó de ferro como o melhor resíduo para fornecer ferro para soluções aquosas, e como lixiviante o efluente D0.

4.1.2 Tempo mínimo de lixiviação

Os ensaios de lixiviação a diferentes tempos (série de ensaios com referência Pf_{L_4}) com vista à determinação do tempo mínimo para garantir uma concentração de ferro solúvel no eluato, foram realizados com o pó de ferro (lote 2, Pf_2) e o efluente D0 (lote 2), de acordo com o procedimento descrito no Subcapítulo 3.3.2. As concentrações de ferro solúvel total e Fe(III) nos eluatos, bem como o pH final, para os diferentes tempos de lixiviação, encontram-se na tabela seguinte.

Tabela 4.3- Caracterização dos eluatos resultantes da lixiviação de efluente D0 (EF_{D0_2}) e pó de ferro (Pf_2), a diferentes tempos de contacto.

Tempo de lixiviação [min]	pH	Fe _{total (solúvel)} [mM]	Fe ³⁺ _(solúvel) [mM]
10	5,37	5,32 ± 0,16	1,0 ± 0,0
15	5,33	5,75 ± 0,18	0,7 ± 0,0
30	5,71	6,45 ± 0,29	1,6 ± 0,4
60	5,75	7,43 ± 0,12	2,1 ± 0,0
300	6,44	0,70 ± 0,32	ND
1440	7,90	3,22 ± 0,65	ND

ND – não detetável

As concentrações de ferro total (solúvel) da Tabela 4.3 encontram-se representadas graficamente na Figura 4.1.

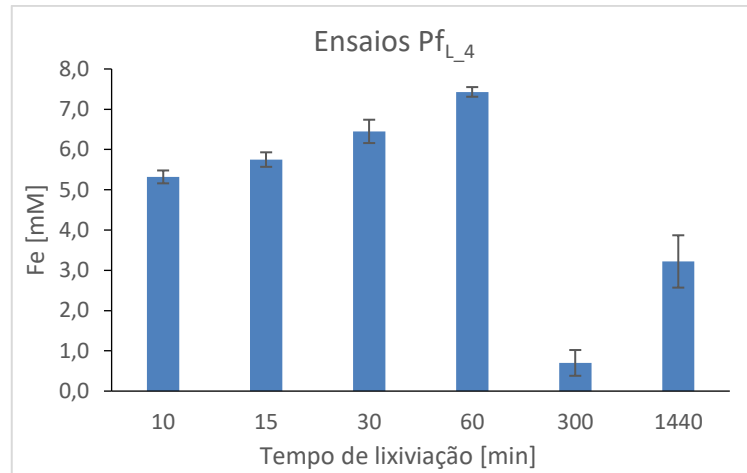


Figura 4.1- Concentração de ferro total (solúvel) no eluato resultante da lixiviação de efluente D0 (EF_{D0_2}) e pó de ferro (Pf₂), a diferentes tempos de contacto.

Na Tabela 4.3 verifica-se, relativamente ao pH inicial do efluente D0, nos primeiros 10 min de lixiviação o pH aumentou cerca de 3 unidades. À medida que aumenta o tempo de contacto entre o pó de ferro e o efluente D0, observa-se uma tendência para o aumento de pH, mas menos abrupta do que a registada nos primeiros 10 min. Relativamente aos pH dos 10 min, observa-se um aumento de 0,38 passados 50 min e de 2,38 após 1 dia. O valor de pH é determinante na distribuição do ferro pelas suas diferentes formas (Fe^{3+} , Fe^{2+} , FZV, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, etc.), de acordo com a Figura A.1 do Anexo A. As concentrações de Fe^{3+} medidas nos eluatos até aos 60 min, cujo pH ronda os 5 – 6, são cerca de 1 a 2 mM. Quando comparadas com a concentração de ferro total (solúvel), denota-se que a espécie Fe^{3+} não é a prevalente das espécies de ferro em solução. Nos maiores tempos de lixiviação testados, a concentração desta espécie não foi possível ser detetada (concentrações abaixo do limite de deteção do método usado). Consultando o diagrama de equilíbrio atrás referido, verifica-se que a valores de pH no intervalo de 5 a 8 as espécies presentes poderão ser: Fe^{2+} , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$, ou seja, não é expectável a presença de Fe^{3+} , o que vem corroborar os resultados deste trabalho.

No que diz respeito à concentração de ferro solúvel total no eluato, na Figura 4.1 (e Tabela 4.3) observa-se que ao final de 10 min, esta é de 5,32 mM, atingindo o valor máximo (7,43 mM) aos 60 min. Entre a 1 h e as 5 h de lixiviação, a concentração desce significativamente, voltando a subir às 24 h para um valor ligeiramente inferior a metade do máximo registado (aos 60 min). Aquando a filtração das amostras para quantificação por AA, verificou-se que ao fim de 10 minutos a suspensão de pó de ferro (em efluente D0) era muito semelhante à inicial. Contudo, ao final das 24 h observou-

se a existência de uma pasta que dificultava bastante a operação de filtração. Uma possível explicação para as tendências registadas de concentração de ferro registadas, é que este terá solubilizado até aos 60 min, mas entre este tempo e as 5 h deverá ter precipitado, voltando a redissolver-se parcialmente entre as 5 e as 24 h. Está-se perante duas matrizes sólida e líquida complexas e desconhecidas, pelo que qualquer tentativa de explicação mais aprofundada dos resultados observados poderá incorrer em erros, i.e., poderia ser falaciosa.

A ANOVA realizada a todos os resultados da Figura 4.1, adotando um nível de significância $\alpha=0,05$, relevou que as concentrações de ferro nos vários tempos de lixiviação apresentam diferenças estatisticamente significativas ($p - value = 1,54 \times 10^{-10}$). Considerando os resultados até aos 60 min, a conclusão que deriva da ANOVA não altera ($p - value = 5,54 \times 10^{-6}$), continuando a observar-se diferenças significativas nas concentrações de ferro no eluato. Apesar destas diferenças serem significativas, a concentração de ferro no eluato ao final de 10 min de lixiviação revelou ser suficiente para o tratamento por qualquer das variantes do processo de Fenton testadas (Subcapítulo 4.1.3). Assim, doravante as lixiviações decorreram sempre em 10 min.

A título de curiosidade, comparando as concentrações de ferro, no eluato ao final de 24 h, registadas nos ensaios Pf_{L_2} (10,57 mM) e Pf_{L_4} (3,22 mM), verifica-se que são muito distintas. Estes ensaios foram realizados com diferentes lotes de pó de ferro e de efluente D0. Surge então a questão: Quão afetada poderá ser a mobilização do ferro pelos lotes de pó de ferro e/ou de efluente D0? A resposta a esta questão será respondida no Subcapítulo 4.2.1.

4.1.3 Processos de Fenton

Uma vez selecionado o melhor material residual (i.e., o pó de ferro) e identificado o tempo mínimo de lixiviação, avançou-se para a avaliação do desempenho catalítico, do material solubilizado, nos processos de Fenton e foto-Fenton. Também se realizou um ensaio em condições heterogéneas do Fenton. Nos ensaios laboratoriais de tratamento do eluato, com vista à remoção de AOX, seguiu-se o procedimento descrito no Subcapítulo 3.3.3.

4.1.3.1 Fenton homogéneo

Os resultados dos ensaios de Fenton realizados a diferentes tempos (série de ensaios com referência PF_{L_5}), com eluato filtrado, de acordo com o procedimento descrito no Subcapítulo 3.3.3, encontram-se na Figura 4.2.

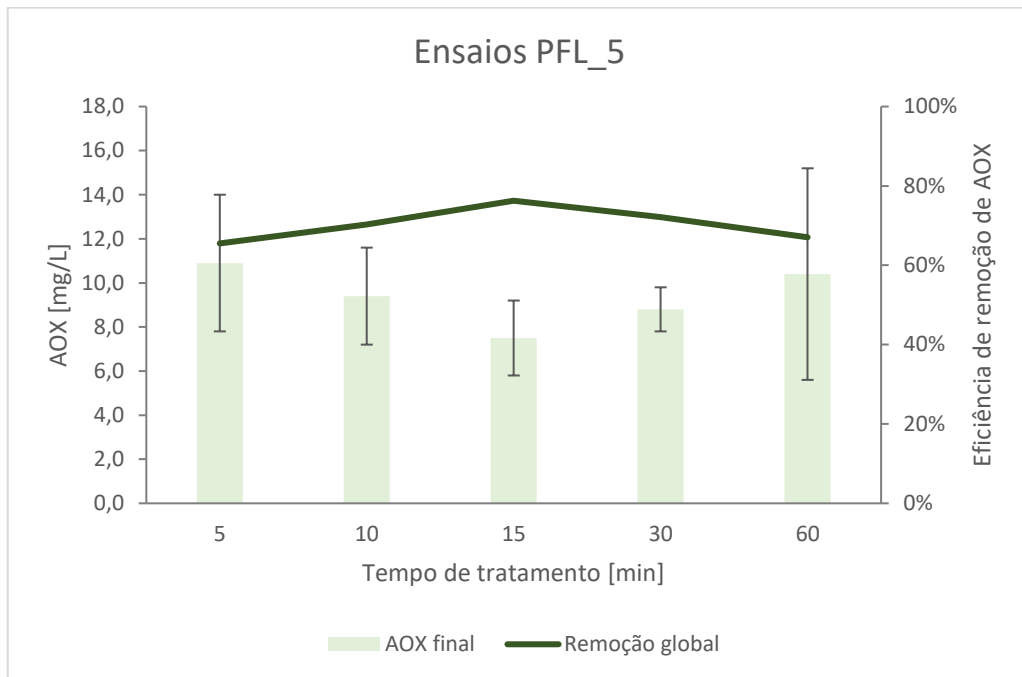


Figura 4.2- Tratamento de Fenton (homogéneo) para remoção de AOX do efluente D0 (EF_{D0_2}), submetido a uma lixiviação prévia de 10 min com pó de ferro (Pf_2).

$$AOX_{\text{efluente D0 bruto}} = 31,6 \frac{\text{mg}}{\text{L}}; AOX_{\text{eluato}} = 30,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}.$$

Na figura anterior encontram-se representadas as concentrações médias de AOX no efluente tratado, respetivos desvios-padrão e as eficiências globais de remoção (das etapas de lixiviação + POA).

A ANOVA realizada para os valores da concentração final de AOX no efluente tratado, para os diferentes tempos de tratamento, adotando um nível de significância $\alpha=0,05$, relevou que os resultados aqui obtidos não apresentam diferenças estatisticamente significativas ($p - value = 0,66$). Para este facto podem estar a contribuir os elevados desvios-padrão registados. Assim, infere-se que, na gama estudada, o tempo de tratamento não é uma variável determinante na concentração de AOX final e, conseqüentemente, na eficiência de remoção do tratamento pelo processo de Fenton. A remoção de AOX média verificada exclusivamente nesta etapa foi 69 %, enquanto que na etapa de lixiviação cerca de 3 %, o que resulta numa eficiência global de aproximadamente 70 %, como se pode ver na figura anterior. Estes valores são animadores quanto ao sucesso da utilização do pó de ferro como fornecedor de catalisador para o processo de Fenton.

Na Figura 4.3 encontram-se os valores registados das concentrações de ferro solúvel total no eluato antes da aplicação do processo de “Fenton homogéneo” e nos eluatos após esse tratamento.

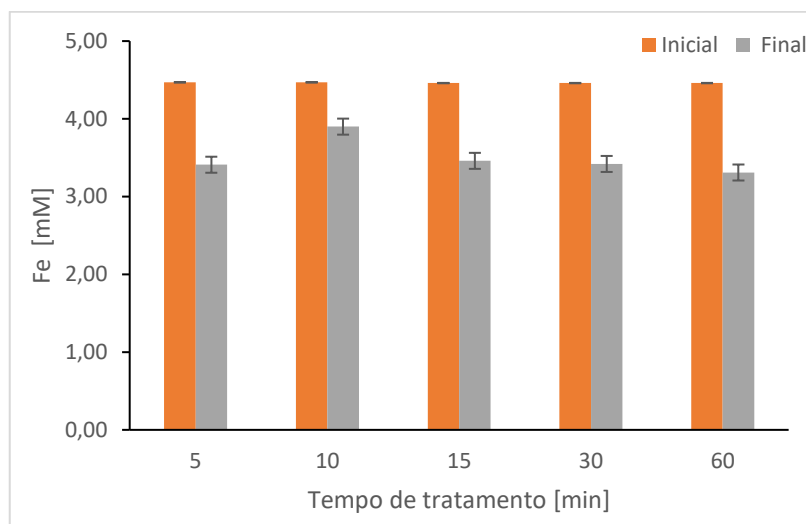


Figura 4.3-Concentração de ferro no eluato pré Fenton (inicial) e pós tratamento de Fenton homogéneo (final).

Observa-se uma sistemática diminuição da concentração de ferro solúvel, entre o início e o final do tratamento de oxidação avançada. A redução das concentrações é sensivelmente igual em qualquer um dos tempos de tratamento, com valor médio de 20 %. Estes resultados levam a crer que uma parte do ferro presente no eluato precipitou durante as reações de Fenton.

Do exposto, conclui-se que 10 min é um tempo adequado de tratamento do efluente D0, resultante de uma lixiviação de 10 min com pó de ferro. Daqui para a frente, os ensaios realizados com o processo “Fenton homogéneo” decorreram sempre em 10 min.

4.1.3.2 *Fenton heterogéneo*

Nos ensaios de “Fenton heterogéneo”, a diferentes tempos (série de ensaios com referência PF_{L_7}) realizados com o pó de ferro (Pf₃) e o efluente D0 (EF_{D0_3}), de acordo com o procedimento descrito no Subcapítulo 3.3.3, não foram determinadas as concentrações de ferro solúvel nem de AOX no eluato (após a etapa de lixiviação). Os resultados destes ensaios encontram-se representados na Figura 4.4.

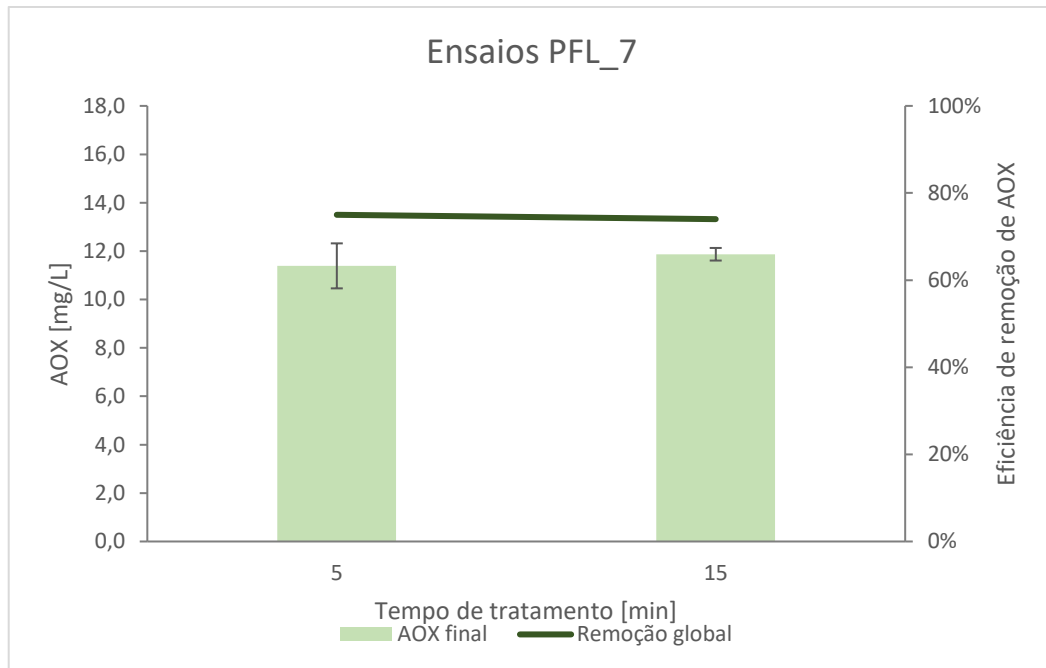


Figura 4.4- Tratamento de Fenton (heterogéneo) para remoção de AOX do efluente D0 (EF_{D0_3}), submetido a uma lixiviação prévia de 10 min com pó de ferro (Pf_3).

$$AOX_{\text{efluente D0 bruto}} = 46,2 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Na representação gráfica acima verifica-se não existir uma diferença significativa na remoção de AOX ao final de 5 e 15 minutos, sendo estas de 75 % e 74 %, respetivamente. Assim, o tempo de tratamento na gama estudada parece não ser uma variável que influencie a eficiência de remoção da família de poluentes estudada.

Comparando os resultados dos tratamentos de 5 min pelo processo de “Fenton homogéneo” (PF_{L_5}) com os de “Fenton heterogéneo” (PF_{L_7}), verifica-se que neste último a remoção foi 10 % superior. Contudo, estes ensaios foram realizados com diferentes lotes de pó de ferro e de efluente D0, o que também podem influenciar a eficiência de remoção.

A concentração de ferro solúvel no efluente tratado foi muito baixa (0,02 mM), o que é um resultado para o qual não se encontra uma explicação.

Dos três tratamentos de oxidação avançada realizados nestes ensaios preliminares, este foi o mais difícil de garantir a homogeneidade da solução (ou suspensão), dada a elevada concentração de sólidos em suspensão e com características magnéticas.

Relativamente ao tempo de tratamento por este POA, e à semelhança do estabelecido no “Fenton homogéneo”, define-se 10 min nos futuros ensaios. Usando o mesmo tempo de tratamento nos dois processos, permitirá uma comparação de resultados sem a influência de mais uma variável, o tempo de tratamento.

4.1.3.3 Foto-Fenton homogéneo

Na Figura 4.5 estão representadas as concentrações de AOX do efluente D0 tratado pelo processo de “foto-Fenton homogéneo”, a diferentes tempos (série de ensaios com referência PFL₆), realizados com o pó de ferro (Pf₃) e o efluente D0 (EF_{D0_3}). Na mesma figura podem ainda ver-se as eficiências de remoção globais para cada tempo de tratamento. Os ensaios decorreram de acordo com o procedimento descrito no Subcapítulo 3.3.3.

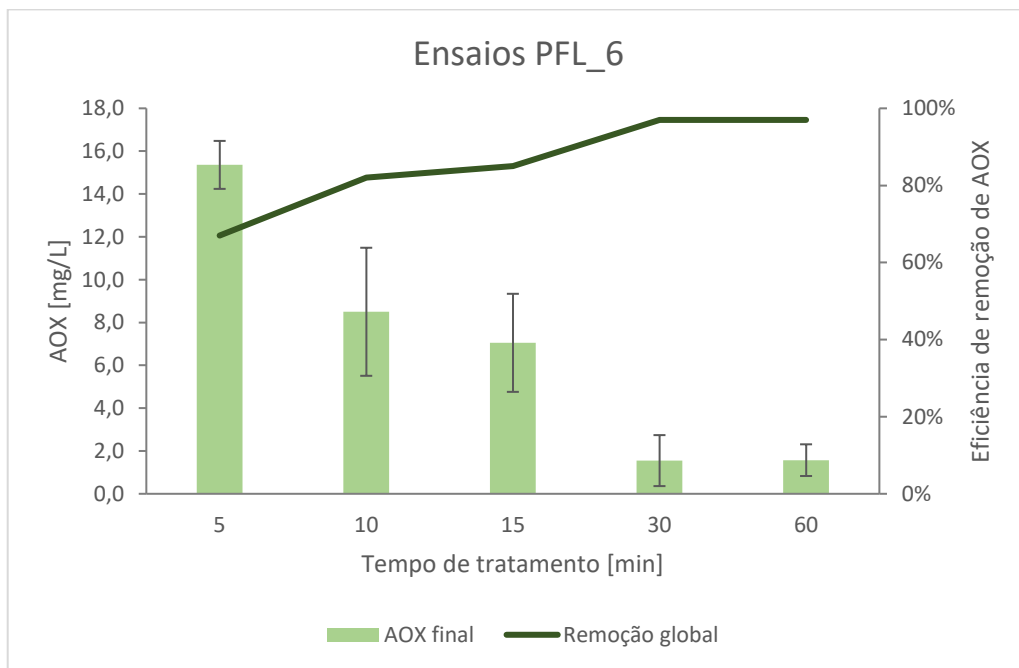


Figura 4.5-Tratamento de foto-Fenton (homogéneo) para remoção de AOX do efluente D0 (EF_{D0_3}), submetido a uma lixiviação prévia de 10 min com pó de ferro (Pf₃).

$$AOX_{\text{efluente D0 bruto}} = 46,2 \frac{\text{mg}}{\text{L}}; AOX_{\text{eluato}} = 39,8 \frac{\text{mg}}{\text{L}}.$$

A ANOVA realizada para os valores da concentração de AOX no efluente tratado com diferentes tempos de tratamento, adotando um nível de significância $\alpha=0,05$, relevou que o tempo de tratamento é uma variável determinante na concentração de AOX final apresentando diferenças estatisticamente significativas ($p - \text{value} = 1,96 \times 10^{-5}$).

Nesta variante do processo de Fenton, verificou-se que a remoção de AOX aumentou com o tempo de tratamento, desde os 67 % (para 5 min) até aos 97 %, para 30 e 60 min, ou seja incrementando o tempo de tratamento de 30 para 60 min não se observa qualquer diminuição da concentração de AOX final.

Contrariamente aos ensaios de “Fenton homogéneo”, nos de “foto-Fenton homogéneo” regista-se uma diminuição da concentração de AOX com o incremento do tempo de tratamento (até aos 30 min). Nestes ensaios para tempos de tratamento, 5, 10 e 15 detetou-se a presença de H₂O₂, aquando o *quenching* das reações (sempre) efetuado no final, facto não observado nos ensaios com Fenton. A presença de radiação neste tipo de meio reacional favorece a formação de radicais hidroxilo e a degradação de poluentes orgânicos, como é o caso dos AOX, e também a regeneração de Fe²⁺ através da foto-redução do Fe³⁺ (Hubbe et al., 2016).

A remoção de AOX verificada exclusivamente no tempo 10 min, na etapa do tratamento de foto-Fenton foi de 81 %, enquanto que na etapa de lixiviação cerca de 14 %, o que resulta numa eficiência global de aproximadamente 84 %. Uma vez mais, estes são valores promissores quanto ao sucesso da utilização do pó de ferro como fornecedor de catalisador para o processo de foto-Fenton.

O tempo de tratamento a definir para os próximos ensaios a realizar com o “foto-Fenton homogéneo” será de 10 min, à semelhança do decido para os outros dois POA. É certo que a eficiência do tratamento pode ser incrementada, neste processo, com o aumento do tempo de tratamento, mas considerou-se ser mais importante nesta fase da investigação definir os 10 min, para ser possível uma comparação “direta” de resultados entre os três processos.

As concentrações de ferro solúvel total determinadas no início e no final do tratamento com o processo de foto-Fenton estão representadas na Figura 4.6.

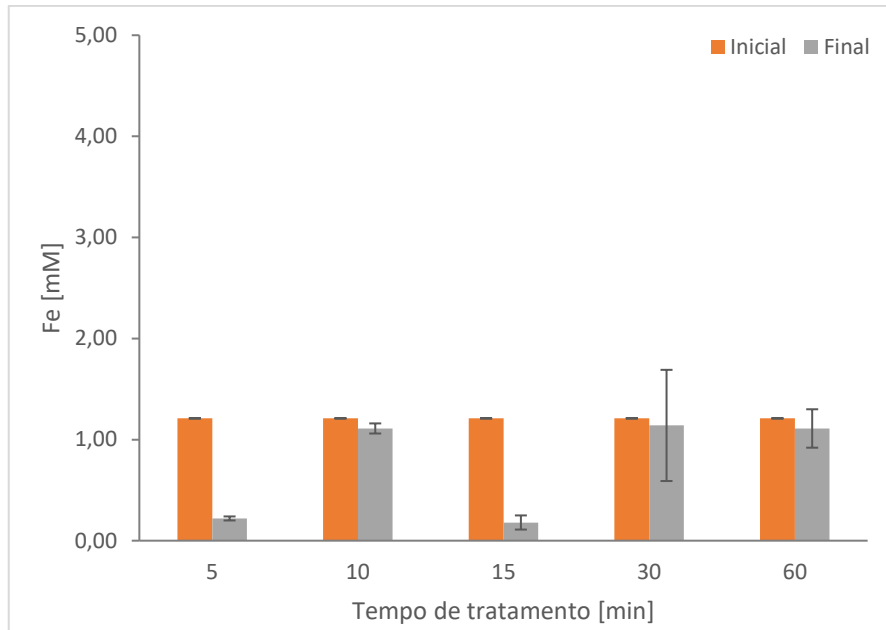


Figura 4.6- Concentração de ferro no eluato pré foto-Fenton (inicial) e pós tratamento de foto-Fenton homogêneo (final).

Na figura anterior observa-se uma redução das concentrações mais expressiva (cerca de 83 %) nos tempos 5 e 15 min, comparativamente aos demais tempos de tratamento. Não foi encontrada uma justificação para aquelas diferenças acentuadas na concentração de ferro solúvel final.

Resumidamente, os resultados destes ensaios preliminares foram determinantes na definição do plano experimental subsequente. Dos resultados obtidos, importa salientar os pontos seguintes:

- ✓ Dos 6 materiais residuais estudados, o pó de ferro foi aquele que disponibilizou maior quantidade de ferro para a solução, sendo por isso o material selecionado neste trabalho de dissertação para substituir o ferro (virgem) nos processos de Fenton;
- ✓ Na etapa de lixiviação, 10 min foram suficientes para garantir uma concentração de ferro solúvel (no eluato do efluente D0) necessária para os processos de Fenton;
- ✓ O tempo de tratamento para remoção de AOX, para os três POA, e nas condições operacionais (T, pH, [H₂O₂], agitação) definidas na *Tabela 3.4*, foi estabelecido nos 10 min.
- ✓ Os resultados, quer em sistema homogêneo quer heterogêneo, são promissores quanto ao sucesso da utilização do pó de ferro como fornecedor de catalisador para os processos de Fenton.

4.2 REMOÇÃO DE AOX DO EFLUENTE DO

Nos resultados apresentados no subcapítulo anterior há indícios de que pode ocorrer alguma remoção de AOX da solução já na etapa de lixiviação, apesar de parecer não ser significativa. No Subcapítulo 4.2.1 são então dadas respostas as questões 1, 2 e 3 colocadas no Subcapítulo 3.4 através da comparação dos resultados da:

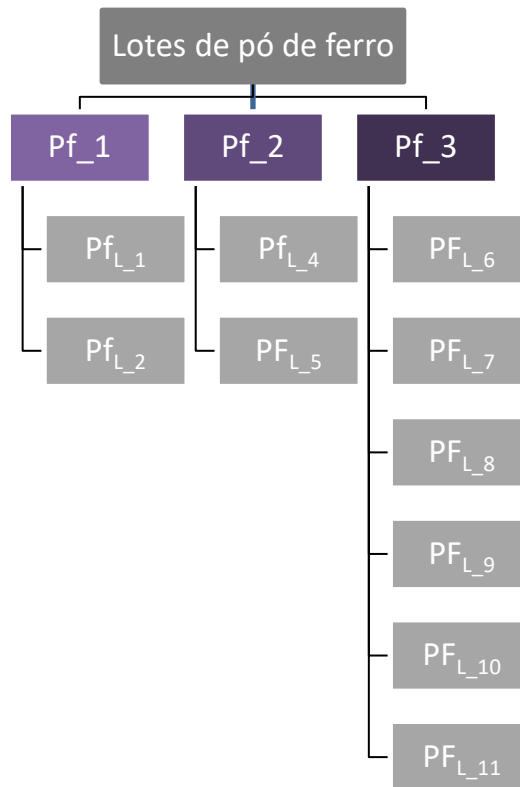
- ✓ Concentração de ferro solúvel no eluato ao final de 10 min de lixiviação utilizando diferentes lotes de pó de ferro e efluente DO;
- ✓ Remoção de AOX na etapa de lixiviação de 10 min utilizando diferentes lotes de pó de ferro e efluente DO.

Por último, no Subcapítulo 4.2.2 são apresentados os resultados obtidos quando aplicados os 7 cenários de Fenton referidos na Figura 3.5.

4.2.1 Lixiviação para mobilização do ferro

Como foi possível verificar no subcapítulo anterior, a etapa de lixiviação acrescenta um novo passo em relação aos processos de Fenton “convencionais”. Sendo uma etapa que antecede todos os tratamentos de Fenton, visando unicamente o fornecimento de catalisador, houve a necessidade de compreender a influência que poderão ter, quer os lotes de pó de ferro quer os lotes de efluente DO, na concentração de ferro solúvel total, no final dessa mesma etapa.

Como já referido, devido a extensão temporal da etapa experimental e às adaptações sofridas pelo plano experimental inicial, no decurso do trabalho, houve necessidade de utilizar três lotes de pó de ferro diferentes (Figura 4.7). Tratando-se de um resíduo industrial (real), é natural que a sua composição sofra algumas variações de lote para lote.



Pf –Pó de ferro; PF-pó de ferro submetido aos processos Fenton

Figura 4.7 Lotes de pó de ferro utilizados neste trabalho, e respetivos ensaios experimentais onde os mesmos foram aplicados.

Nota: neste subcapítulo faz-se uma análise comparativa de ensaios de lixiviação realizados em 10 min. Uma vez que o lote de Pf_1 foi utilizado apenas em ensaios de lixiviação de 24 h, ele não foi considerado na análise de resultados.

Na Figura 4.8 encontram-se representadas as concentrações de ferro solúvel total (nos eluatos), em lixiviações de 10 min, em ensaios realizados com diferentes lotes de pó de ferro e de efluente DO.

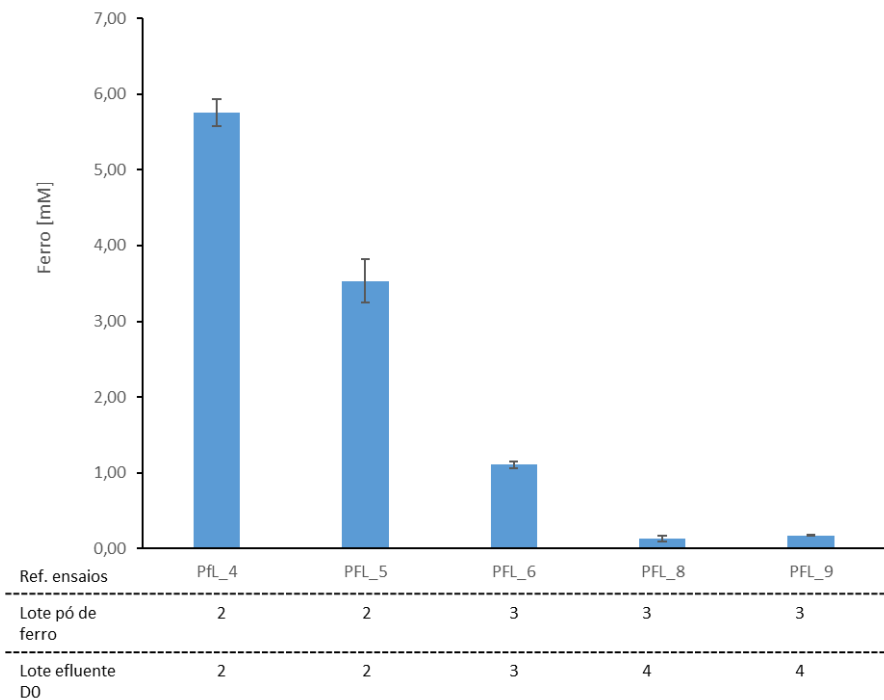


Figura 4.8-Influência do lote de efluente D0 e de pó de ferro nas concentrações ferro solúvel do eluato. Tempo de lixiviação de 10 min; L/S = 10 L/kg.

Nos ensaios com a designação Pfl_4 e PFL_5 registaram-se concentrações de ferro solúvel de 5,75 e 3,53 mM, respetivamente. Apesar de ambos os ensaios terem sido realizados com os mesmos lotes verifica-se uma diferença de mais de 2 mM, o que poderá ser uma consequência da heterogeneidade do pó de ferro, apesar de terem sido tomadas ações (aplicação do método do quarto) para a recolha de uma subamostra representativa.

Quando comparados os resultados dos ensaios PFL_6 e PFL_8 (ou PFL_9), realizados com o mesmo lote de pó de ferro e diferentes lotes de efluente D0, verifica-se que as concentrações de ferro solúvel diferem de uma ordem de grandeza. Portanto, há indícios de que o lote de efluente D0 é determinante na quantidade de ferro mobilizado da matriz sólida para a líquida.

Os resultados da figura anterior não permitem avaliar a influência exclusiva do pó de ferro na quantidade de ferro mobilizado, porque não foi realizado um par de ensaios com o mesmo lote de efluente D0 e distintos lotes de pó de ferro.

Na Figura 4.9 ilustram-se as concentrações de AOX em solução, antes e após a etapa de lixiviação, levada a cabo com diferentes lotes de pó de ferro e de efluente D0.

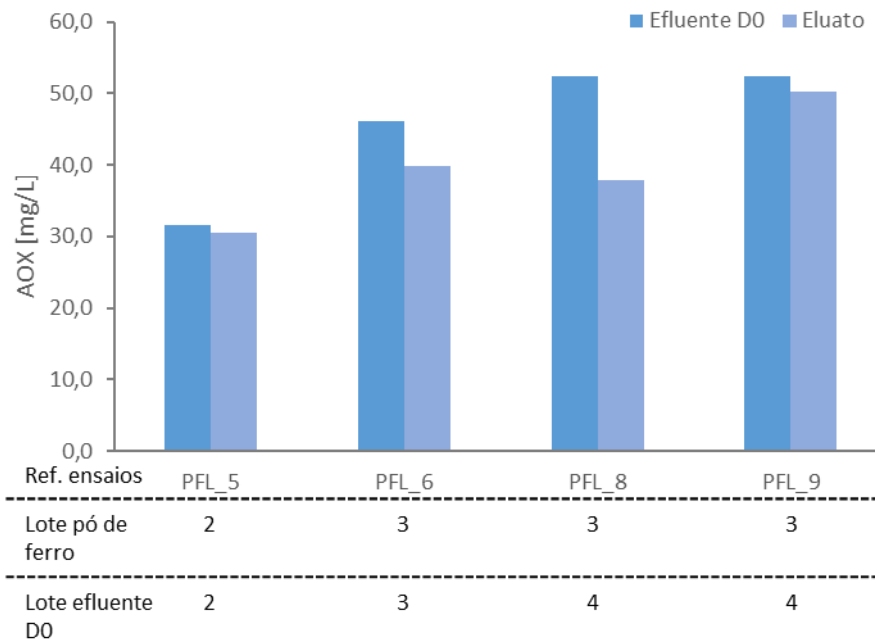


Figura 4.9- Influência do lote de efluente D0 e de pó de ferro na remoção de AOX na etapa de lixiviação. Tempo de lixiviação de 10 min; L/S = 10 L/kg.

Na figura acima verifica-se que as concentrações de AOX do eluato são sistematicamente inferiores às do efluente D0. Todavia, as diferenças não parecem ser muito relevantes em três dos ensaios: PFL_5, PFL_6 e PFL_9. O ensaio PFL_8 é a exceção, mas ele realizou-se nas mesmas condições que o ensaio PFL_9, ou seja estes ensaios são réplicas. Suspeita-se que o resultado do ensaio PFL_8 deva ser um *outlier*, tendo em conta a concordância dos restantes ensaios. Assim, conclui-se que não é relevante a remoção de AOX que ocorre na etapa de lixiviação, sob as condições em que foi realizada nestes ensaios. Logo, os lotes de pó de ferro e de efluente não influenciam este parâmetro (AOX) na etapa de lixiviação.

4.2.2 Processos Fenton

Neste subcapítulo avalia-se de uma forma sistematizada o desempenho catalítico do pó de ferro solubilizado, e em suspensão (no caso dos ensaios com o sistema heterogéneo), nos processos de Fenton e foto-Fenton, com vista a remoção de AOX do efluente D0. Também se analisam os resultados obtidos nos tratamentos com os processos de Fenton em que se usou ferro comercial como fonte de ferro, com dois estados de oxidação: Fe(II) e Fe(III). Os ensaios foram realizados com

o mesmo lote de efluente D0 ($EF_{D0,4}$) e, no caso dos processos de Fenton “modificados”, com o mesmo lote de pó de ferro (Pf_3). O procedimento adotado encontra-se no Subcapítulo 3.4.

Os resultados obtidos encontram-se compilados na Tabela 4.4 e alguns deles ilustrados na Figura 4.10. Uma vez que se verificou que a remoção de AOX na etapa de lixiviação não era significativa, na comparação entre os processos de Fenton “modificados” e os processos Fenton “convencionais” optou-se por representar apenas a remoção global de AOX.

Tabela 4.4- Concentração de H_2O_2 usada em cada POA; concentrações de ferro solúvel total antes e após cada tratamento POA; concentração de AOX e pH no efluente tratado.

$$AOX_{\text{efluente D0 bruto}} = 52,40 \frac{mg}{L}$$

Ref. do ensaio	* $[H_2O_2]_{\text{inicial}}$ [mM]	$Fe_{\text{inicial}} \pm s$ [mM]	$Fe_{\text{final}} \pm s$ [mM]	$AOX_{\text{final}} \pm s$ [mg/L]	$pH_{\text{final}} \pm s$
FHom	170	$0,13 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,01$	$18,3 \pm 1,9$	$6,98 \pm 1,07$
fFHom	170	$0,17 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$	$13,7 \pm 1,3$	$6,70 \pm 0,83$
FHet	170	---	$0,01 \pm 0,00$	$9,8 \pm 1,2$	$9,59 \pm 1,01$
FC ²⁺	177	8,5*	$7,44 \pm 0,19$	$4,4 \pm 0,8$	$6,72 \pm 0,40$
fFC ²⁺	178	2,0*	$1,94 \pm 0,05$	$2,2 \pm 0,3$	$7,25 \pm 0,05$
FC ³⁺	170	5,5*	$4,08 \pm 0,19$	$7,8 \pm 0,4$	$4,48 \pm 2,02$
fFC ³⁺	153	1,0*	$0,77 \pm 0,04$	$6,5 \pm 0,3$	$6,46 \pm 0,04$

*Valores teóricos; não medidos experimentalmente.

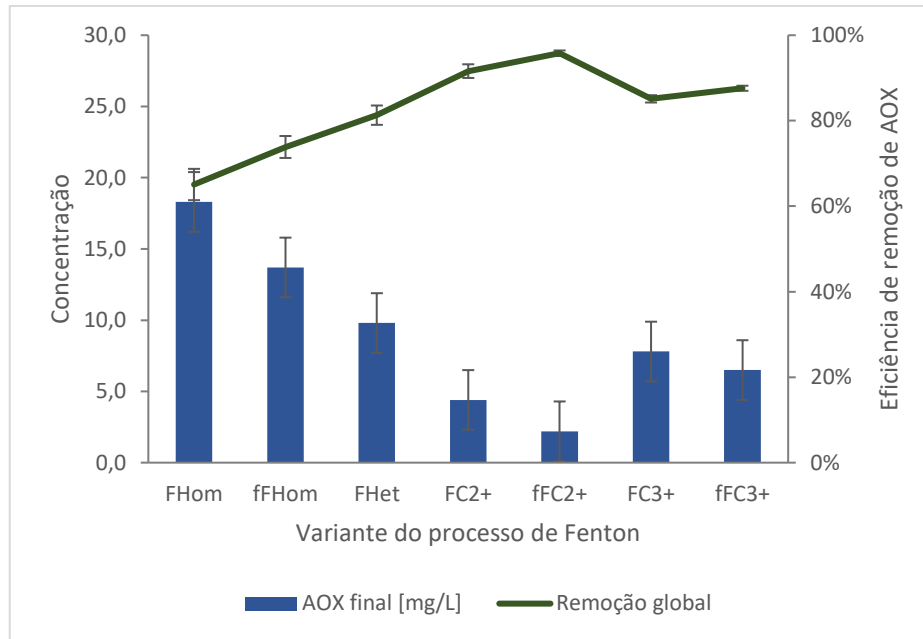


Figura 4.10- Desempenho das várias variantes do processo de Fenton no tratamento do efluente D0 para remoção de AOX. $AOX_{efluente\ D0\ bruto} = 52,40 \frac{mg}{L}$; $L/S=10\ L/kg$; 3º lote do pó de ferro; 4º lote de efluente D0.

Dentro dos ensaios de Fenton “modificado”, o ensaio de Fenton heterógeno (FHet), é aquele onde a remoção de AOX foi mais elevada, 81 %, contra 65 % e 74 % nos ensaios em sistemas homogêneos de Fenton (FHom) e foto-Fenton (fFHom), respetivamente. No ensaio de “Fenton heterógeno” não foi exequível identificar a concentração de ferro solúvel no efluente aquando iniciado o tratamento. Neste mesmo ensaio verificou-se que, após os 10 min pré-definidos para o tratamento, ainda existia H_2O_2 por reagir. Não é correto afirmar que, dos três cenários que utilizam ferro de origem residual, o “Fenton heterogéneo” é o mais promissor. É necessário salientar que o ensaio FHet foi implementado com ligeiras alterações ao plano experimental, i.e., agitação manual, tempo de contacto líquido/sólido superior, e nem sempre foi possível garantir a temperatura de $60 \pm 2\ ^\circ C$.

Analisando os resultados da Tabela 4.4, em termos de pH, verifica-se valores ligeiramente ácidos a neutros nos ensaios com ferro no estado de oxidação 3+. Excecionalmente o ensaio FHet apresenta um valor de pH perto de 10, o que evidencia os resultados apresentados na Tabela 4.1. O pó de ferro é ligeiramente alcalino e quanto mantido em contacto com o efluente por um período de tempo superior, o valor de pH alcançado reflete isso mesmo. Nos restantes ensaios, os valores de pH dos efluentes tratados rondam entre 6-8.

Comparando os valores de remoção de AOX dos ensaios “convencionais”, conduzidos nas condições otimizadas, verifica-se que nos ensaios com Fe(II), com e sem adição de radiação UV, alcançaram remoções de AOX superiores às dos ensaios com Fe(III). A radiação UV favorece a remoção de AOX, quer com o catalisador Fe(II), quer com Fe(III).

Estes resultados vão ao encontro dos resultados apresentados na Tabela 2.2 nos trabalhos de Catalkaya (2007) e Ribeiro *et al.*(2020), ambos os autores identificaram maiores remoções de AOX quando aplicada a radiação UV i.e., o processo foto-Fenton.

Os ensaios de Fenton “modificados” foram realizados com concentrações de ferro iniciais não controladas e com uma concentração de oxidante de 170 mM, portanto, em condições não otimizadas. Deste modo, apesar de verificadas concentrações AOX finais inferiores nos ensaios com os processos “convencionais” relativamente aos processos “modificados”, não pode ser esquecida a questão da otimização, que tem um efeito determinante na eficiência de remoção. Considera-se que os resultados obtidos apontam para o pó de ferro como forte candidato à substituição do ferro comercial (virgem) convencionalmente usado. Todavia, este é um trabalho exploratório que requer subsequente investigação, quer em termos de otimização do processo, quer no controlo da qualidade do efluente tratado.

Uma vez que, após o tratamento de Fenton o efluente será ainda sujeito a um tratamento biológico, deve ser feita uma avaliação toxicologia do efluente tratado. Como foi reportado no trabalho de Xie *et al.* (2016), apesar de 91,78% do AOX presente no efluente ter sido removido pelo processo de Fenton, foi detetado no efluente tratado novos compostos de AOX.

Com os resultados promissores acima apresentados, e já numa fase final do trabalho laboratorial, testou-se a possibilidade de reutilização do sólido no mesmo processo, i.e., em lixiviações sucessivas com efluente D0, seguindo-se o tratamento pelo processo de Fenton. Relembrar que estes ensaios foram realizados para uma razão de lixiviante/resíduo (L/S) com uma ordem de grandeza superior à testada em todos os ensaios anteriores, i.e., L/S = 100 L/kg. O resultado desta última série de ensaios encontra-se no subcapítulo seguinte.

4.3 REUTILIZAÇÃO DO MATERIAL RESIDUAL FONTE DE FERRO

Os resultados dos ensaios de reutilização do pó de ferro em lixiviações (sucessivas), de acordo com o procedimento descrito no Subcapítulo 3.5, ilustram-se na Figura 4.11, na qual observa-se

sensivelmente a mesma concentração de ferro no eluato (sujeito a posterior tratamento com Fenton) nos 5 ciclos de lixiviações sucessivas; a eficiência do tratamento de Fenton na remoção de AOX também não é afetada.

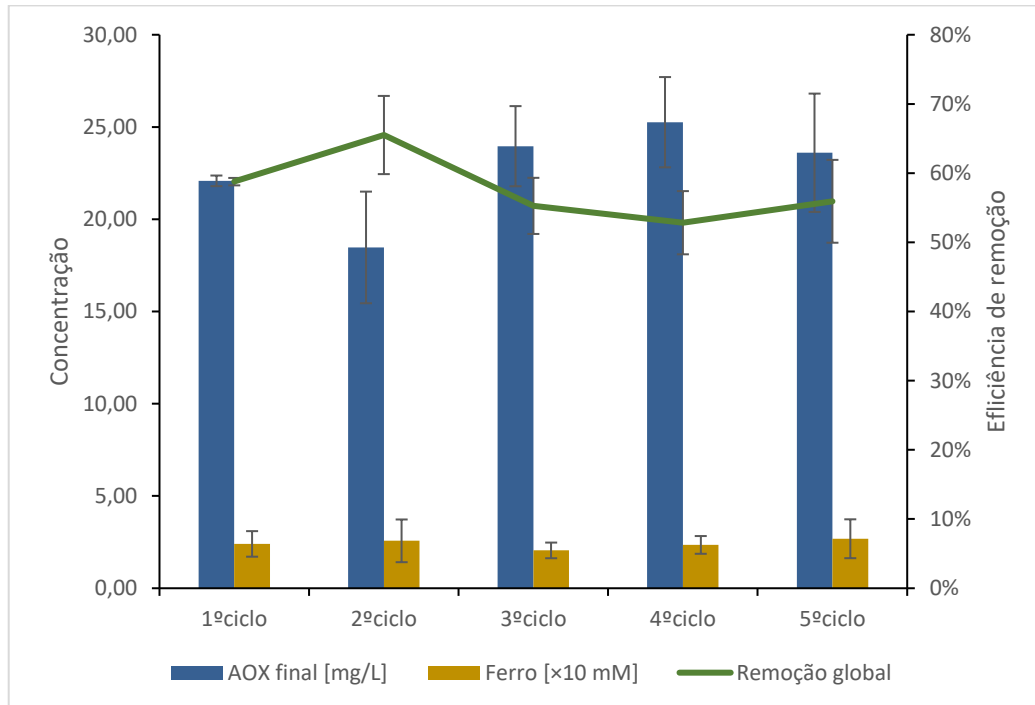


Figura 4.11- Efeitos da reutilização do pó de ferro, ao longo de 5 ciclos de lixiviação, na concentração de ferro solúvel total (no eluato) e na remoção de AOX do efluente D0 pelo processo de Fenton. $AOX_{\text{efluente D0 bruto}} = 53,56 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$; $L/S=100 \text{ L/kg}$; 3º lote do pó de ferro; 5º lote de efluente D0.

Segundo a análise ANOVA realizada para os valores da concentração final de AOX no efluente tratado em cada um dos cinco ciclos de lixiviação, adotando um nível de significância $\alpha=0,05$, relevou que os resultados não apresentam diferenças estatisticamente significativas (

$$p - \text{value} = 0,054)$$

. Assim, os 5 ciclos de lixiviações sucessivas, além de garantirem concentrações de ferro solúvel satisfatórias, não comprometem a eficiência do tratamento de Fenton na remoção de AOX.

Os ensaios de reutilização foram realizados eliminando a etapa de filtração, mas adicionando uma etapa de separação magnética, entre a etapa de lixiviação e a de tratamento (POA). A sequência de imagens apresentadas na

Figura 4.12, mostra o efluente D0 usado nos ensaios de reutilização do material residual em cada umas das diferentes etapas, sendo possível verificar:

- na Figura 4.12 a, após a lixiviação o efluente apresentava uma cor mais escura e algumas partículas em suspensão;
- na Figura 4.12 b, após separação magnética não é visível a olho nu partículas grosseiras em suspensão;
- na Figura 4.12 c, após processo de Fenton há uma clara remoção de cor do efluente.

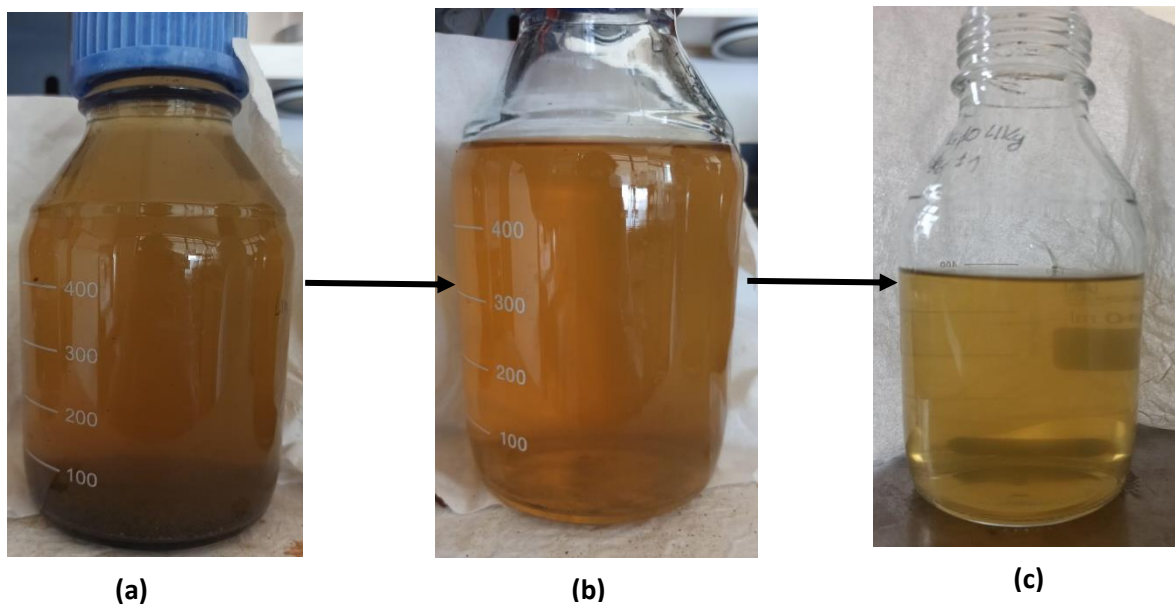


Figura 4.12- Fotografias ilustrativas de três subetapas realizadas nos ensaios de reutilização do pó de ferro: (a) Efluente D0 após ensaio de lixiviação; (b) Eluato após separação magnética antes de submetido ao ensaio de Fenton; (c) Eluato/efluente tratado pelo processo de Fenton.

A separação magnética mostrou ser uma técnica eficiente não proporcionando, aparentemente, perdas relevantes de massa do sólido contido, ainda assim, poderão permanecer algumas partículas em suspensão no efluente, o que pode até favorecer a reação. Como foi referido no Subcapítulo 2.2.2 no trabalho de Flores *et al.* (2008), quando reduzido o tamanho das partículas do catalisador é provável que haja um aumento da atividade catalítica. O facto das partículas, que poderão ter permanecido no efluente, serem extremamente leves, permite uma suspensão uniforme do catalisador no efluente D0, melhorando a sua eficiência no processo de Fenton.

Posto isto, com os resultados obtidos nos ensaios de reutilização é possível concluir que:

- ✓ A quantidade de ferro mobilizado ao final de 10 minutos de lixiviação é igualmente satisfatória. Uma vez que o pó de ferro é um material pesado, quando usada uma menor massa é mais fácil garantir uma boa agitação no decorrer dos 10 minutos;
- ✓ Com uma razão (L/S)= 100 L/kg , o pH do efluente não sobe muito além de 3, após a lixiviação o efluente é encaminhado para os ensaios de Fenton sem uma acidificação prévia;
- ✓ Pode inferir-se que uma razão de (L/S)= 100 L/kg é igualmente eficiente devendo ser o ponto de partida para futuros ensaios.

4.4 ESTIMATIVA DOS CUSTOS OPERACIONAIS

No sentido de averiguar se as alterações processuais estudadas nas etapas anteriores não imputam custos adicionais aos processos “convencionais”, cada uma das alternativas de tratamento estudadas neste trabalho foi analisada. A avaliação dos custos foi feita conforme as concentrações usadas (Tabela 3.5) para os processos apresentados na Figura 3.5. A estimativa dos custos foi determinada à escala laboratorial e não foram considerados quaisquer efeitos de *scale-up*.

Foi considerado que a placa de agitação orbital, com uma potência de 240 W, permanece ligada durante os 10 minutos de lixiviação e pode ter em simultâneo 6 frascos, assumindo que a lixiviação é realizada para frascos com 0,6 L, o custo de eletricidade por metro cúbico de efluente lixiviado foi calculado sendo igual a 0,75 € /m³.

Considerando que a lâmpada UV, com uma potência de 150 W, permanece ligada durante os 10 minutos de tratamento e assumindo que as remoções seriam aplicadas apenas a 0,5 L, o custo de eletricidade por metro cúbico de efluente tratado foi calculado [3,50 € /m³] para o custo operacional do processo foto-Fenton.

A Tabela 4.5 indica o custo mínimo atingível para as diferentes percentagens de remoção de AOX dos efluentes de branqueamento da P&P pelos processos Fenton abordados nesta dissertação.

Tabela 4.5- Estimativa dos custos operacionais dos processos Fenton estudados

Ensaio	AOX removido [%]	Custos	
		[€/m ³ _{efluente_tratado}]	[€/g _{AOX_removido}]
Fenton Fe ²⁺ (FC ²⁺)	91,5	87	1,8
foto-Fenton Fe ²⁺ (fFC ²⁺)	95,8	76	1,5
Fenton Fe ³⁺ (FC ³⁺)	85,1	121	2,7
foto- Fenton Fe ³⁺ (fFC ³⁺)	87,6	72	1,6
Fenton homogéneo	65,1	65	1,9
foto-Fenton homogéneo	73,9	69	1,8
Fenton heterogéneo	81,2	65	1,5

Apesar dos processos “(foto) Fenton modificados” não terem sido otimizados, apresentam custos inferiores por m³ de efluente tratado, quando comparados com os processos “(foto) Fenton convencional” com e sem adição de luz. Prevê-se que aquando a otimização os processos “(foto) Fenton modificados” se verifiquem diferenças maiores. Apesar dos processos foto-Fenton terem o acréscimo da despesa relativa ao consumo de energia pela lâmpada UV, requerem sempre menores quantidades de produtos químicos para atingir a mesma ou melhor remoção de AOX, deste modo, o custo final apresenta-se mais baixo nos processos “foto-Fenton convencional”. Já alguns autores, (e.g. Ribeiro *et al.* (2020)) tinham identificado que à escala laboratorial, os ensaios foto-Fenton seriam menos onerosos que os ensaios de Fenton dadas as concentrações de reagentes necessárias em cada um deles.

Contrariamente, nos ensaios “(foto) Fenton modificados” o mesmo não se verifica, uma vez que foi considerado que o catalisador (pó de ferro) não tinha qualquer valor de mercado, i.e., entra no processo a custo zero, o ensaio com radiação UV é mais dispendioso. Quando analisados os custos por grama de AOX removido nestes mesmos ensaios, o ensaio de “Fenton Heterogéneo” mostrou ser o menos oneroso, além de uma maior percentagem de remoção em relação aos demais POA modificados, também apresenta um custo inferior.

Tanto os processos Fenton como foto-Fenton com Fe³⁺ apresentam custos superiores aos dos ensaios com Fe²⁺ como catalisador, tendo em conta os valores de remoção global de AOX

identificados no Subcapítulo 4.2.2 os ensaios com Fe^{3+} do ponto de vista económico são mais caros e menos eficientes.

Relembrando as percentagens de remoção obtidas, Figura 4.10, o FHet é uma promissora opção para futuras aplicações, contudo devemos ter em conta que o correto fim de vida do pó de ferro poderá conduzir a um aumento de custos do POA. Os custos apresentados devem ser vistos como custos relativos e proibitivos numa escala industrial.

4.5 CONCLUSÃO

Uma vez concluídos os ensaios experimentais, e discutidos os resultados obtidos nos mesmos, dos materiais residuais fonte de ferro submetidos tanto a digestão ácida como a ensaios de lixiviação, o pó de ferro mostrou ser o mais promissor, sendo por isso o material selecionado neste trabalho para substituir o ferro (virgem) nos processos de Fenton. Não só por se tratar de um efluente já produzido em grandes quantidades e que estará também a ser utilizado nos processos Fenton, mas também porque a mobilização do ferro (dos materiais sólidos) foi maior, selecionou-se como lixiviante o efluente D0.

Na etapa de lixiviação, que permitiu a mobilização do ferro para o efluente, 10 minutos foram suficientes para garantir uma concentração satisfatória de ferro solúvel, no eluato. O tempo de tratamento pelo processo Fenton, quer num sistema homogéneo quer heterogéneo, para remoção de AOX nas condições operatórias (T, pH, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, agitação) definidas, foi estabelecido nos 10 minutos. Na etapa de lixiviação, por mais pequena que seja, ocorre uma certa remoção de AOX a variar em torno de 3 % e 14 %, contudo a mesma não se mostrou significativa.

Ao longo dos diferentes experimentos foram usados lotes de efluente e pó de ferro diferentes contudo, apenas foi possível identificar que o lote de efluente D0 é determinante na quantidade de ferro mobilizado da matriz sólida para a líquida. Os resultados analisados não permitem avaliar a influência exclusiva do pó de ferro na quantidade de ferro mobilizada, porque não foi realizado um par de ensaios com o mesmo lote de efluente D0 e distintos lotes de pó de ferro.

Testada a atividade catalítica do pó de ferro nos processos Fenton “modificados”, verificou-se percentagens globais de remoção de AOX de 65 %, 74 % e 81 % nos ensaios de FHom, fFHom e FHet respetivamente. Quando comparados com os resultados obtidos nos ensaios “convencionais” de FC^{2+} , fFC^{2+} , FC^{3+} e fFC^{3+} , as remoções de AOX foram de, 92 %, 96 %, 85 % e 88 %, respetivamente.

Deste modo, apesar de verificadas concentrações AOX finais inferiores nos ensaios com os processos “modificados” relativamente aos processos convencionais, não pode ser esquecida a questão da que os ensaios FHom, fFHom e FHet não foram otimizados. Considera-se que os resultados obtidos apontam para o pó de ferro como forte candidato à substituição do ferro comercial (virgem) convencionalmente usado.

Além disso, os ensaios de reutilização com uma razão de (L/S)= 100 L/kg foram animadores, garantindo sensivelmente a mesma concentração de ferro no eluato, por 5 ciclos de em lixiviações sucessivas, ademais a eficiência do tratamento de Fenton na remoção de AOX também não é afetada ao longo dos mesmos.

A estimativa dos custos operacionais dos processos de Fenton, tanto com uma corrente homogénea como heterogénea, foi de 65 €/m³_{efluente_tratado} (correspondente a 1,9 €/g_{AOX_removido} e 1,5 €/g_{AOX_removido} respetivamente), já o processo de “foto-Fenton homogéneo” apresentou um custo de 69 €/m³_{efluente_tratado} (correspondente a 1,8 €/g_{AOX_removido}). Os processos processos “(foto) Fenton convencional” com e sem adição de luz requerem sempre um custo superior quando comparados com os processos “(foto) Fenton modificados”.

Os resultados obtidos, apesar de ainda carecerem de melhorias, vão ao encontro dos objetivos em torno dos processos de Fenton. Todavia, este é um trabalho exploratório que requer subsequente investigação, quer em termos de otimização do processo, quer no controlo da qualidade do efluente tratado.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a realização do presente trabalho foi possível verificar que os POA são uma alternativa aos processos de tratamento convencionais no que diz respeito ao tratamento de compostos sintéticos complexos de difícil degradação. Por sua vez, os processos Fenton e foto-Fenton fazem parte de uma família de POA conhecida por ser muito eficiente na remoção de vários poluentes orgânicos recalcitrantes, mas ainda assim, necessitando de otimização com vista a reduzir os custos da sua implementação e os impactos ambientais. Associados a estes POA estão os consumos de químicos, nomeadamente, peróxido de hidrogénio (H_2O_2 , oxidante) e iões ferrosos (Fe^{2+} , catalisador), e também de energia, sobretudo no foto-Fenton devido à utilização de radiação UV.

A família de poluentes “alvo” de tratamento, pelos processos de Fenton, foram os compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (AOX). Estes compostos podem ser encontrados nos produtos químicos de diferentes indústrias, como é o caso da indústria da pasta e papel (P&P). Os documentos de referência, que estabelecem o limite de emissões de AOX, atestam a urgente necessidade de que sejam atingidas emissões destes poluentes cada vez mais baixas, mas também a necessidade de utilização de tecnologias cada vez mais limpas do ponto de vista ambiental.

No que concerne à utilização de resíduos fonte de ferro com potencial catalítico para aplicação nos processos de Fenton, as fontes de materiais com ferro na sua constituição são diversas, desde as naturais (materiais virgens) até às residuais. Neste sentido, foram identificados 6 materiais residuais sólidos, dos quais o pó de ferro mostrou ser o mais promissor, sendo por isso o material selecionado neste trabalho para substituir o ferro (virgem) nos processos de Fenton. A investigação de substituição da fonte de ferro “convencional” por outra, com base num resíduo sólido (ferroso), implicou a existência de uma etapa de lixiviação numa razão lixiviante/sólido (L/S) de 10 L/kg, por um tempo de 10 minutos, a montante da etapa de reação (ou tratamento), cujo lixiviante é precisamente o efluente que se pretende tratar, o efluente D0.

No decorrer dos diferentes ensaios experimentais foram usados lotes de efluente e de pó de ferro diferentes. Constatou-se que apenas o lote de efluente D0 é determinante na quantidade de ferro mobilizado da matriz sólida para a líquida.

Para um tempo de tratamento de 10 minutos, a remoção global de AOX nos ensaios de "Fenton homogéneo", "foto-Fenton homogéneo" e "Fenton heterogéneo" foi de 65 %, 74 % e 81 %, respetivamente. Nos ensaios de tratamento "convencionais" com catalisador Fe(II), a remoção global de AOX foi de 92 % e 96 % para os processos Fenton e foto-Fenton, respetivamente. Por sua vez, os ensaios de Fenton e foto-Fenton com catalisador Fe(III) atingiram uma remoção global de AOX de 85 % e 88 %, respetivamente. Os ensaios de Fenton "modificados" foram realizados com concentrações de ferro iniciais não controladas e com uma concentração de oxidante de 170 mM, portanto, em condições não otimizadas. Deste modo, apesar de verificadas concentrações de AOX finais inferiores nos ensaios com os processos "convencionais", relativamente aos processos "modificados", não pode ser esquecida a questão da otimização, que tem um efeito determinante na eficiência de remoção.

No estudo levado a cabo visando avaliar os efeitos da reutilização do material sólido, numa razão L/S de 100 L/kg, os resultados foram animadores sendo que, ao longo dos 5 ciclos de reutilização é garantida uma concentração satisfatória de ferro solúvel no eluato. Além disso, observou-se que a eficiência de remoção de AOX no processo Fenton não é afetada.

A estimativa dos custos operacionais dos processos de Fenton, tanto na versão homogénea como heterogénea, foi de 65 €/m³_{efluente_tratado} (correspondente a 1,9 €/g_{AOX_removido} e 1,5 €/g_{AOX_removido}, respetivamente). Já o processo "foto-Fenton homogéneo" apresentou um custo de 69 €/m³_{efluente_tratado} (1,8 €/g_{AOX_removido}). Nos ensaios de Fenton com catalisador Fe(II) e Fe(III) foi 87 €/m³_{efluente_tratado} (1,8 €/g_{AOX_removido}) e 121 €/m³_{efluente_tratado} (2,7 €/g_{AOX_removido}), respetivamente. Nos ensaios de foto-Fenton o custo estimado foi de 76 €/m³_{efluente_tratado} (1,5 €/g_{AOX_removido}) e 72 €/m³_{efluente_tratado} (1,6 €/g_{AOX_removido}) com catalisador Fe(II) e Fe(III), respetivamente. As três variantes dos ensaios "(foto)Fenton modificados" testadas, numa estimativa a escala laboratorial, apresentam um custo de tratamento inferior em comparação com os "(foto)Fenton convencionais".

Decorrente dos resultados obtidos na presente dissertação, sugere-se que seja realizados futuramente seguintes trabalhos:

- Testar uma razão lixiviante/sólido (L/S) superior a 100 L/kg a diferentes tempos de lixiviação, de modo a selecionar a quantidade ótima de ferro mobilizada;

- Iniciar os ensaios de lixiviação (com pó de ferro) à temperatura de 60 ± 2 °C, conduzindo-os (a diferentes tempos) de seguida sem controlo de temperatura. Com isto pretende-se avaliar o efeito deste procedimento na quantidade de ferro mobilizada e uma aproximação à escala industrial;
- Realizar a análise de outros metais presentes no pó de ferro, no eluato resultante da etapa de lixiviação e no efluente tratado;
- Avaliar a importância (ou não) de controlar as concentrações de ferro resultantes da etapa de lixiviação;
- Avaliar os efeitos ecotoxicológicos do efluente tratado, uma vez que o mesmo será ainda sujeito a um tratamento biológico posteriormente;
- Otimização mais sistemática dos POA modificados (estudados neste trabalho), de modo a selecionar o mais adequado ao tratamento do efluente D0;
- Realizar um estudo de avaliação do ciclo de vida e um estudo económicos (onde deve ser incluídos os custos associados à gestão dos resíduos) para suportar a decisão a ser tomada no ponto anterior.

Sumariamente, neste trabalho constatou-se que o pó de ferro permitiu substituir por completo o consumo de ferro (virgem) nos processos Fenton. Apesar de se tratar de trabalho exploratório, os resultados obtidos foram animadores, dando um contributo para o alinhamento com os desígnios de uma economia circular de vários setores industriais. Considerando os objetivos inicialmente estabelecidos nesta dissertação, nomeadamente o desenvolvimento de um catalisador de ferro a partir de materiais residuais para ser aplicado nos processos de Fenton, conclui-se que os mesmos foram atingidos com sucesso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alver, A., Baştürk, E., Kiliç, A., & Karataş, M. (2015). Use of advance oxidation process to improve the biodegradability of olive oil mill effluents. *Process Safety and Environmental Protection*, 98, 319–324. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.09.002>
- Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. (n.d.).
- Arimi, M. M. M., Mecha, C. A., Kiprop, A. K., & Ramkat, R. (2020). Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production : Review ☆. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 121, 109669. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109669>
- Balcioğlu, I. A., Alaton, I. A., Ötker, 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 and Environmental Engineering*, 38(8), 1587–1596. <https://doi.org/10.1081/ESE-120021482>
- Bianco, B., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2011). Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1733–1738. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.054>
- Blanco, M., Martinez, A., Marcaide, A., Aranzabe, E., & Aranzabe, A. (2014). Heterogeneous Fenton Catalyst for the Efficient Removal of Azo Dyes in Water. *American Journal of Analytical Chemistry*, 05(08), 490–499. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.58058>
- BS EN 12457-4:2002. (2002). BS EN 12457-4:2002. Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. *Quality*, 3(February).
- Catalkaya, E. C., & Kargi, F. (2007). *Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes : A comparative study*. 139, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.023>
- Darshna, P., & Yogesh, R. (2014). the Modified Fenton Process for the Treatment of Textile Wastewater. *Journal of Environmental Research And Development*, 8(04), 983–986.
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poullos, I., & Rodrigo, M. A. (2017). New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management*, 195, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>
- Diagrama de Pourbaix. (n.d.). <https://web.archive.org/web/20090303234614/http://people.bath.ac.uk/chsataj/CHEY0016Lecture15.htm>
- Enthaler, S., Junge, K., & Beller, M. (2008). Sustainable metal catalysis with iron: From rust to a rising star? *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(18), 3317–3321. <https://doi.org/10.1002/anie.200800012>
- EPER Chemicals glossary. (n.d.). *EPER Chemicals glossary*. <https://www.eea.europa.eu/help/glossary/eper-chemicals-glossary>
-

-
- Erum, J. Van, Dam, D. Van, & Deyn, P. P. De. (2019). Jo ur na l P of. *Neuroscience and Biobehavioral Reviews*, 100632. <https://doi.org/10.1016/j.neubiorev.2019.07.019>
- Ferreira, H., & Leite, M. G. P. (2015). A Life Cycle Assessment study of iron ore mining. *Journal of Cleaner Production*, 108, 1081–1091. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.140>
- Flores, Y., Flores, R., & Gallegos, A. A. (2008). Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/H₂O₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281(1–2), 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.10.019>
- Freire, R. S., Pelegrini, R., Kubota, L. T., Durán, N., & Peralta-Zamora, P. (2000). 504 *Química Nova*, 23(4) (2000). *Química Nova*, 23(4), 504–511. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400013&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt
- Gu, L., Zhu, N., & Zhou, P. (2012). Preparation of sludge derived magnetic porous carbon and their application in Fenton-like degradation of 1-diazo-2-naphthol-4-sulfonic acid. *Bioresource Technology*, 118, 638–642. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.102>
- Guedes, T. A. (2006). *Optimization of Fenton 's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology*. 80, 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.08.014>
- Guo, S., Yuan, N., Zhang, G., & Yu, J. C. (2017). Graphene modified iron sludge derived from homogeneous Fenton process as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degradation of organic pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 238, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.033>
- Gürbilek, N. (2013). TRATAMENTO DAS ÁGUAS ÁCIDAS DE REFINARIA DE PETRÓLEO PELOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1689–1699. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- 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*. 168–191. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3516-1>
- Huang, Y., Huang, Y., Chiueh, P., & Lo, S. (2020). Chemosphere Heterogeneous Fenton oxidation of trichloroethylene catalyzed by sewage sludge biochar : Experimental study and life cycle assessment. *Chemosphere*, 249, 126139. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126139>
- Hubbe, M. A., Metts, J. R., Hermosilla, D., Blanco, M. A., Yerushalmi, L., Haghghat, F., Lindholm-Lehto, P., Khodaparast, Z., Kamali, M., & Elliott, A. (2016). Wastewater treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities. *BioResources*, 11(3), 7953–8091. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.002>
- Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., & Ksibi, M. (2009). *Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide*. 163, 550–554. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.006>
- Kamali, M., & Khodaparast, Z. (2015). Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 114, 326–342. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.005>
- Knözinger, H., & Kochloefl, K. (2003). Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. *Ullmann's*
-

- Encyclopedia of Industrial Chemistry*. https://doi.org/10.1002/14356007.a05_313
- McClellan, A. L. (ed). (1984). *Guia do professor para química: Uma ciência experimental*. Fundação Calouste Gulbenkian. Serviço de Educação.
- Method 1650, A. O., & Titration, C. (1997). Method Adsorbable Organic Halides by Adsorption and Coulometric Titration. *ReVision, August*.
- METHOD 3050B ACID. (1996). 2. ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, AND SOILS. *The Journal of the Japan Society for Bronchology*, 18(7), 723. https://doi.org/10.18907/jjsre.18.7_723_2
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*, 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Nakasuka, N., & Tanaka, M. (1966). Theory of compleximetric titrations with redox indicators edta titration of iron(iii) using variamine blue as indicator. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 36, Issue C, pp. 423–430). [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(66\)80076-4](https://doi.org/10.1016/0003-2670(66)80076-4)
- ONU. (2016). 17 Objetivos para Transformar o Nosso Mundo. *Guia Sobre Desenvolvimento Sustentável*, 1–38. <https://doi.org/10.1186/s12889-015-1411-4>
- Park, J. H., Wang, J. J., Xiao, R., Tafti, N., DeLaune, R. D., & Seo, D. C. (2018). Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst. *Bioresource Technology*, 249(July 2017), 368–376. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.030>
- Paździor, K., Bilińska, L., & Ledakowicz, S. (2019). A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 376(December 2018), 120597. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057>
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & Mackay, A. (2007). *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry* *Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton*. 3389. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- Pme, Q. D. A. S., Economia, V., & Ar, C. (2018). *CANDIDATURAS Índice*. 1–15.
- Poyatos, J. M., Muñoz, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & Osorio, F. (2010). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205(1–4), 187–204. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1>
- Pupo Nogueira, R. F., Trovó, A. G., Da Silva, M. R. A., Villa, R. D., & De Oliveira, M. C. (2007). Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. *Quimica Nova*, 30(2), 400–408. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>
- Rabajczyk, A., & Namieśnik, J. (2014). Speciation of Iron in the Aquatic Environment. *Water Environment Research*, 86(8), 741–758. <https://doi.org/10.2175/106143014x13975035525906>
- Rabelo, M. D. (2005). Avaliação da Aplicação Combinada dos Processos Foto-Fenton e Biológicos no tratamento de Efluentes de Indústria de Celulose Kraft Branqueada. *Agroquímica, Magister S*, 116.
- Ribeiro, J P, Marques, C. C., & Nunes, M. I. (2020). ScienceDirect AOX removal from pulp and paper wastewater by Fenton and photo-Fenton processes : A real case-study. *Energy Reports*, 6,
-

770–775. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.09.068>

- Ribeiro, João Peres, Marques, C. C., Portugal, I., & Nunes, M. I. (2020). Fenton processes for AOX removal from a kraft pulp bleaching industrial wastewater: Optimisation of operating conditions and cost assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 104032. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104032>
- San, N., Mart, S., Josep, F., Segura, X. F., & Ferrer, A. S. (2003). *Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton ' s reagent*. 101, 315–322. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00207-3)
- Savant, D. V., Abdul-Rahman, R., & Ranade, D. R. (2006). Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. *Bioresource Technology*, 97(9), 1092–1104. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.013>
- Sevimli, Mehmet F, & Sevimli, M. F. (2007). *Ozone : Science & Engineering The Journal of the International Ozone Association Post-Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater by Advanced Oxidation Processes Post-Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater by Advanced Oxidation Processes*. 9512. <https://doi.org/10.1080/01919510590908968>
- Sevimli, Mehmet Faik, Deliktas, E., & Serkan, S. (2014). ORIGINAL ARTICLE A comparative study for treatment of white liquor by different applications of Fenton process. 1116–1123. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.12.015>
- Shomar, B. (2007). Sources of adsorbable organic halogens (AOX) in sludge of Gaza. *Chemosphere*, 69(7), 1130–1135. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.074>
- Sreeja, P. H., & Sosamony, K. J. (2016). A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-Fenton Process for Textile Wastewater Treatment. *Procedia Technology*, 24, 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.065>
- Suhr, M., Klein, G., Kourti, I., Rodrigo Gonzalo, M., Giner Santonja, G., Roudier, S., & Delgado Sancho, L. (2015). *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board*. <https://doi.org/10.2791/370629>
- Tao, S., Yang, J., Hou, H., Liang, S., Xiao, K., Qiu, J., Hu, J., Liu, B., Yu, W., & Deng, H. (2019). Enhanced sludge dewatering via homogeneous and heterogeneous Fenton reactions initiated by Fe-rich biochar derived from sludge. *Chemical Engineering Journal*, 372(May), 966–977. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.002>
- Taylor, P., Aken, P. Van, Degrève, J., Liers, S., & Luyten, J. (2013). *Ozone : Science & Engineering : The Journal of the International Ozone Association COD and AOX Removal and Biodegradability Assessment for Fenton and O₃ / UV Oxidation Processes : A Case Study from a Graphical Industry Wastewater COD and AOX Removal and . May 2015*, 37–41. <https://doi.org/10.1080/01919512.2013.720552>
- Tc, C. E. N., Element, E., & Element, H. E. (2003). *Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX) — Solid materials Contents*. 20020903, 1–16.
- Ue, D., & Comissão, D. A. (2019). *Decisão (Ue) 2019/70 Da Comissão*. 2017.
- Verma, M., & Haritash, A. K. (2019). Journal of Environmental Chemical Engineering Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102886. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102886>
-

- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., & Wang, P. (2016). *Journal of Environmental Chemical Engineering* A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. 4(73), 762–787.
- Xie, Y., Chen, L., & Liu, R. (2016). Oxidation of AOX and organic compounds in pharmaceutical wastewater in RSM-optimized-Fenton system. *Chemosphere*, 155, 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.057>
- Xu, R., Xie, Y., Tian, J., & Chen, L. (2020). Adsorbable organic halogens in contaminated water environment: A review of sources and removal technologies. *Journal of Cleaner Production*, xxx, 124645. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124645>
- Zhang, J., Zhang, G., Ji, Q., Lan, H., Qu, J., & Liu, H. (2020a). Applied Catalysis B : Environmental Carbon nanodot-modified FeOCl for photo-assisted Fenton reaction featuring synergistic in-situ H₂O₂ production and activation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 266(January), 118665. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118665>
- Zhang, J., Zhang, G., Ji, Q., Lan, H., Qu, J., & Liu, H. (2020b). Carbon nanodot-modified FeOCl for photo-assisted Fenton reaction featuring synergistic in-situ H₂O₂ production and activation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 266(January), 118665. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118665>
- Zhang, M., Dong, H., Zhao, L., Wang, D., & Meng, D. (2019). *Science of the Total Environment* A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. 670, 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>

ANEXO A

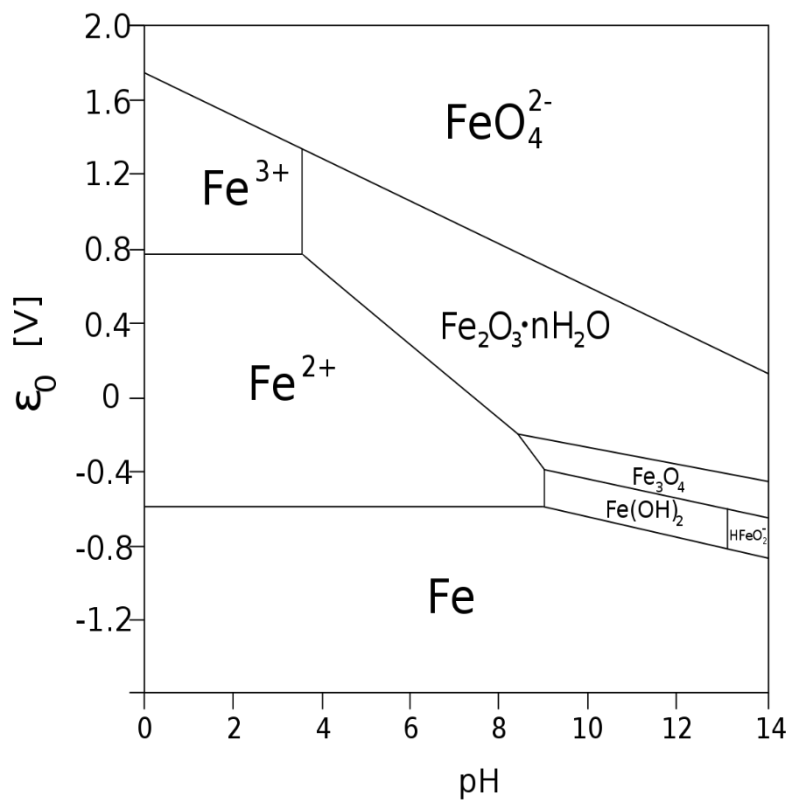


Figura A.0.1-Diagrama de Pourbaix (Fonte: Diagrama de Pourbaix, n.d.).