

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Desenvolvimento de catalisadores heterogéneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente

Ana Rita Moura Teixeira

Orientador: Prof. Dr. José Alcides Silvestre Peres

Coorientador: Doutora Vanessa dos Santos Guimarães



Vila Real, 2019

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Desenvolvimento de catalisadores heterogéneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente

Ana Rita Moura Teixeira

Orientador: Prof. Dr. José Alcides Silvestre Peres

Coorientador: Doutora Vanessa dos Santos Guimarães

Composição do Júri:

Presidente: Professora Doutora Edna Cabecinha da Câmara Sampaio
Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Vogais: Professor Doutor Adrián Manuel Tavares da Silva
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Professor Doutor José Alcides Silvestre Peres
Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Dissertação apresentada à Escola de Ciências da Vida e do Ambiente da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, como parte dos requisitos para a obtenção de grau de Mestre em Engenharia do Ambiente.

Ao meu avô Manuel,

Agradecimentos

Concluída mais esta etapa da minha vida académica, não posso deixar de agradecer a todas as pessoas que me apoiaram e contribuíram de alguma forma, para a realização da presente dissertação.

Agradeço ao meu Orientador, o Professor Doutor José Alcides Silvestre Peres, pela indicação do tema, por toda a orientação, disponibilidade e transmissão de conhecimentos.

À minha Coorientadora, a Doutora Vanessa dos Santos Guimarães, por me ter ensinado como é trabalhar num laboratório, por toda a partilha de conhecimentos, disponibilidade, paciência, apoio e compreensão que teve para comigo ao longo destes meses.

Ao Laboratório de Tecnologias Agroambientais da UTAD pelos meios que me foram disponibilizados e aos investigadores que aí trabalham, pela sua simpatia e disponibilidade em ajudar.

Aos meus amigos, agradeço a força, o incentivo e todo o carinho e alegria que recebi ao longo da realização deste trabalho.

Um agradecimento especial à minha família que sempre acreditou em mim e me motivou no meu percurso académico. Em particular aos meus pais e à minha irmã, pelo amor e apoio incondicional transmitido durante toda a minha vida.

Ao meu avô Manuel, por todo o carinho e todos os ensinamentos de vida. Espero que sintas orgulho, onde quer que estejas! A ti dedico esta Dissertação.

Resumo

A água representa um recurso natural indispensável à vida, é amplamente e diariamente utilizada pelo Homem, sendo aplicada desde o consumo doméstico até às mais diversas atividades industriais. A qualidade da água tem-se vindo a degradar ao longo dos anos, resultado da poluição causada pela sua utilização nas atividades referidas, bem como, por um tratamento inexistente ou ineficiente antes da sua devolução ao ambiente. A indústria vitivinícola representa uma fonte de geração de efluentes com elevada carga orgânica, que se caracterizam pela presença de compostos com grande poder recalcitrante, sendo a sua descarga descontrolada um elevado risco para o ambiente. Deste modo, os Processos de Oxidação Avançados (POA), nomeadamente, os processos Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), surgem como uma alternativa de tratamento atrativa, uma vez que se baseiam na geração de radicais hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), espécies que possuem um elevado potencial de oxidação.

A utilização de materiais geológicos, quer como adsorventes quer como suportes para catalisadores heterogéneos, representa uma alternativa promissora para a descontaminação de efluentes industriais, uma vez que são abundantes, viáveis do ponto de vista ambiental e possuem um custo bastante reduzido em comparação com outros materiais utilizados. A esmectite (SMT) corresponde a um grupo de minerais argilosos que se caracteriza por um tamanho de partículas inferior a $2\ \mu\text{m}$ e uma estrutura singular, que lhe confere propriedades únicas tais como, elevada capacidade de troca catiónica, elevada área superficial e elevada estabilidade térmica. A clinoptilolite (ZEO), o zeólito natural mais abundante, representa um aluminossilicato hidratado, caracterizado por possuir uma estrutura rígida, tridimensional, com grande área superficial (como consequência da quantidade de poros e do seu diâmetro) que lhe confere uma elevada capacidade de adsorção e de troca catiónica.

No presente trabalho foram desenvolvidos catalisadores heterogéneos, utilizando várias técnicas de preparação, baseadas na imobilização de diversos metais, nomeadamente, Fe, Cu e Al, na estrutura da SMT e do ZEO. Os catalisadores heterogéneos preparados foram depois caracterizados utilizando diversas técnicas, como a microscopia eletrónica de varrimento (MEV-EDS), a espectroscopia de absorção no infravermelho por transformação de Fourier (FTIR), a difração de raio-X (DRX) e a determinação da área superficial por adsorção de N_2 (77K) (Método BET). Pela comparação dos resultados obtidos para os catalisadores desenvolvidos com os materiais originais (SMT e ZEO), observou-se, de um modo geral, uma diminuição no tamanho da partícula, o aumento da área superficial e o aumento do volume total de poros.

Na aplicação prática destes sistemas oxidantes utilizou-se como estudo de caso um efluente vinícola simulado da região do Douro, que representa uma das maiores regiões produtoras de vinho em Portugal. A avaliação da eficiência dos processos de oxidação fotocatalítica foi realizada com base no grau de mineralização da matéria orgânica por determinação do Carbono Orgânico Total, (COT). No processo de oxidação fotocatalítica, a fonte de radiação utilizada foi uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (254 nm).

No sentido de otimizar as condições experimentais para obtenção de um maior grau de degradação de matéria orgânica, estudou-se o efeito de vários parâmetros operacionais, nomeadamente a quantidade de H₂O₂ adicionada, a massa de catalisador e o pH inicial da reação. Os processos foto-Fenton heterogêneos permitiram atingir as maiores percentagens de remoção de COT: 90,4 % (para as condições iniciais de: 3,00 g de Fe-SMT, pH 3,00 e 97,94 mM de H₂O₂) e 82,9 % (para as condições experimentais de: 1,50 g de Al-Cu-SMT pil., pH 7,00 e 97,94 mM de H₂O₂). Para avaliar a atividade dos catalisadores a longo prazo, realizaram-se três ciclos de regeneração consecutivos e verificou-se que existe uma perda de atividade ao longo dos vários ciclos de regeneração. O catalisador que obteve uma menor perda de atividade ao longo dos três ciclos foi o catalisador de Al-Cu-SMT pil., com uma percentagem perdida de 4,17 %.

Da análise aos resultados experimentais obtidos, pode concluir-se que os catalisadores pilarizados, Al-Fe-SMT e Al-Cu-SMT, serão os catalisadores heterogêneos de baixo custo mais interessantes porque permitem um melhor equilíbrio entre uma maior percentagem de remoção de COT e uma menor taxa de lixiviação de metal (Fe e Cu).

Palavras-chave: Efluentes vinícolas, Processos de Oxidação Avançados, minerais aluminossilicatos, catalisadores heterogêneos, reação fotocatalítica.

Abstract

Fresh water represents a natural resource indispensable to life, is widely and daily used by society, and is applied from domestic consumption to the most diverse industrial activities. Fresh water quality has been deteriorating over the years as a result of the pollution caused by its use in the activities referred to, as well as by a non-existent or inefficient treatment before being returned to the environment. The winery industry represents a source of effluent generation with high organic load, which is characterized by the presence of compounds with high recalcitrant power, and their uncontrolled discharge is a high risk for the environment. Thus, Advanced Oxidation Processes (POAs), such as the Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) and photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) processes, appear as a more effective treatment alternative, because they are based on the generation of free hydroxyl radicals ($\text{HO}\bullet$), which have a high oxidation potential.

The use of geological materials, either as adsorbents or as supports for heterogeneous catalysts for catalytic reactions, represents a promising alternative for the decontamination of industrial effluents, because they are abundant, environmentally viable and have a very low cost compared to other materials used. Smectite (SMT) represents a group of clay minerals characterized by a fine grain size (less than 2 μm of particle size) and a unique structure, which gives it unique properties such as high cation exchange capacity, high surface area and high stability thermal. Clinoptilolite (ZEO) represents a hydrated aluminum silicate, characterized by a rigid, three-dimensional structure with a large surface area (as a consequence of the quantity of pores and their diameter) that gives it a high adsorption and cation exchange capacity.

In the present work, heterogeneous catalysts were developed, using several preparation techniques, based on the immobilization of several metals, such as Fe, Cu and Al, in the structure of SMT and ZEO. The heterogeneous catalysts prepared were characterized using various techniques, such as scanning electron microscopy (SEM-EDS), Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and determination of surface area by N_2 adsorption (77K) (BET Method). Through the comparing the results obtained for the developed catalysts and for the original material (SMT and ZEO), we generally observed a decrease in particle size, increase of surface area and total pore volume.

In the practical application of these oxidizing systems a simulated winery wastewater from the Douro region, which is one of the largest wines producing regions in Portugal, was used as a case study. The evaluation of the efficiency of photocatalytic oxidation processes was

carried out based on the degree of organic matter mineralization (Total Organic Carbon - TOC) obtained. In the photocatalytic oxidation process, the source of radiation used was a low pressure mercury lamp (254 nm).

In order to optimize the experimental conditions to obtain a greater degree of degradation of organic matter, the experimental parameters were varied, such as, amount of H₂O₂ added, mass of catalyst and initial pH of the reaction. The treatment processes that obtained the highest percentages of TOC removal were 90.43% (for the initial conditions of: 3.00 g Fe-SMT, pH 3.00 and 97.94 mM H₂O₂) and 82.86 % (for the experimental conditions of: 1.50 g of Al-Cu-SMT pil., pH 7.00 and 97.94 mM H₂O₂). In order to evaluate the activity of the catalysts in the long term, three consecutive cycles of regeneration were carried out and it was verified that there is a loss of activity throughout the several cycles of regeneration. Thus, the catalyst that obtained the least loss of activity over the three cycles was the Al-Cu-SMT pil. catalyst, with a percentage of 4.17%.

By analysing the experimental results obtained, it can be concluded that the pillared catalysts, Al-Fe-SMT and Al-Cu-SMT, achieve a better balance between a higher TOC removal percentage and the lower amounts of metal leached (Fe and Cu).

Keywords: Winery wastewater, Advanced Oxidation Processes (POAs), aluminum silicates minerals, heterogeneous catalysts, photo-catalysis reaction

Índice Geral

Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	viii
Índice Geral	x
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xv
Lista de abreviaturas e símbolos	xvii
1. Introdução	- 1 -
1.1. Considerações gerais	- 1 -
1.1.1. Objetivos	- 4 -
1.2. Produção de vinho	- 5 -
1.2.1. Composição química do vinho	- 5 -
1.2.2. Processos de vinificação	- 7 -
1.2.3. Efluentes vinícolas	- 10 -
1.2.3.1. Impactos ambientais resultantes da produção de vinho	- 11 -
1.2.3.2. Processos de tratamento	- 12 -
1.3. Minerais aluminossilicatos	- 21 -
1.3.1. Minerais argilosos	- 21 -
1.3.1.1. Esmectite	- 25 -
1.3.1.2. Esmectite pilarizada	- 26 -
1.3.2. Zeólito	- 28 -
2. Material e métodos	- 31 -
2.1. Efluente vinícola simulado	- 31 -
2.1.1. Preparação	- 31 -
2.1.2. Parâmetros físico-químicos medidos	- 31 -
2.1.2.1. CBO ₅	- 31 -
2.1.2.2. CQO	- 32 -
2.1.2.3. COT	- 32 -
2.1.2.4. Polifenóis totais	- 33 -
2.2. Catalisadores heterogéneos	- 34 -
2.2.1. Preparação dos catalisadores à base de esmectite	- 34 -
2.2.1.1. Fe-SMT	- 37 -

2.2.1.2. Cu-SMT.....	- 38 -
2.2.1.3. Al-Fe-SMT pil.....	- 38 -
2.2.1.4. Al-Cu-SMT pil.....	- 39 -
2.2.2. Preparação catalisador de zeólito	- 40 -
2.2.2.1. Fe-ZEO.....	- 40 -
2.2.3. Técnicas de caracterização dos catalisadores	- 41 -
2.2.3.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	- 41 -
2.2.3.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV).....	- 43 -
2.2.3.3. Difração de Raio-X	- 44 -
2.2.3.4. Espectroscopia de Absorção Atómica.....	- 46 -
2.2.3.4.1. Determinação da concentração de ferro/cobre lixiviado.....	- 47 -
2.2.3.5. Estudo das propriedades estruturais dos catalisadores através do Método BET.....	- 48 -
2.3. Processo foto-Fenton heterogéneo	- 48 -
3. Resultados e Discussão	- 51 -
3.1. Caracterização do efluente vinícola simulado.....	- 51 -
3.2. Ensaio preliminares	- 52 -
3.3. Caracterização dos catalisadores	- 55 -
3.3.1. Propriedades texturais	- 55 -
3.3.2. Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV).....	- 56 -
3.3.3. DRX.....	- 59 -
3.3.4. FTIR	- 63 -
3.4. Influência do tipo de radiação	- 69 -
3.5. Processos foto-Fenton heterogéneos	- 71 -
3.5.1. Catalisador Fe-SMT	- 71 -
3.5.1.1. Variação da concentração de H ₂ O ₂	- 71 -
3.5.1.2. Variação da massa de catalisador.....	- 74 -
3.5.1.3. Variação de pH.....	- 76 -
3.5.1.4. Ciclos de regeneração.....	- 78 -
3.5.2. Catalisador Fe-ZEO.....	- 80 -
3.5.2.1. Variação da concentração de H ₂ O ₂	- 80 -
3.5.2.2. Variação da massa de catalisador.....	- 83 -
3.5.2.3. Variação de pH.....	- 85 -
3.5.2.4. Ciclos de regeneração.....	- 87 -

3.5.3. Catalisador Al-Fe-SMT pil.....	- 89 -
3.5.3.1. Variação da concentração de H ₂ O ₂	- 89 -
3.5.3.2. Variação da massa de catalisador.....	- 92 -
3.5.3.3. Variação de pH.....	- 94 -
3.5.3.4. Ciclos de regeneração.....	- 96 -
3.5.4. Catalisador Al-Cu-SMT pil.	- 98 -
3.5.4.1. Variação da concentração de H ₂ O ₂	- 98 -
3.5.4.2. Variação da massa de catalisador.....	- 100 -
3.5.4.3. Variação de pH.....	- 102 -
3.5.4.4. Ciclos de regeneração.....	- 104 -
3.6. Estudo cinético	- 108 -
4. Considerações finais e sugestão de trabalhos futuros.....	- 115 -
Bibliografia	- 119 -

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Estrutura de seis tipos de antocianinas (Santos-Buelga e González-Paramás, 2018).....	6 -
Figura 1.2 - Alterações estruturais e na cor da cianidina consoante alteração do pH (adaptado de Santos-Buelga e González-Paramás (2018)).....	6 -
Figura 1.3 - Espectro da radiação solar, com destaque para a radiação visível.	17 -
Figura 1.4 - Espectro da radiação ultravioleta subdividido em UV-A, UV-B, UV-C.....	18 -
Figura 1.5 - Representação estrutural da esmectite.	25 -
Figura 1.6 - Esmectite pilarizada (adaptado de Velegraki e Mantzavinos (2015)).	27 -
Figura 1.7 - Estrutura de um Zeólito Y (adaptado de Fechete <i>et al.</i> (2012)).....	29 -
Figura 2.1 - Equipamento utilizado para determinação de COT.....	33 -
Figura 2.2 – Localização de rochas bentoníticas em Benavila, distrito de Portalegre.	34 -
Figura 2.3 - Processo de sedimentação para extração de partículas de esmectite < 2 µm (inicialmente e após as 55 horas).....	36 -
Figura 2.4 - Fração sólida obtida pela centrifugação (SMT e H ₂ O); esmectite após secagem na estufa; aspeto final da esmectite utilizada no trabalho.....	37 -
Figura 2.5 - Diferentes tipos de vibrações: deformações axiais e deformações angulares.	42 -
Figura 2.6 - Esquema do reator e da lâmpada de mercúrio de baixa pressão (UV-C: 254 nm) utilizados no processo de oxidação fotocatalítica.	49 -
Figura 3.1 – Evolução do processo de degradação de matéria orgânica ao longo do tempo (ensaio preliminar).....	52 -
Figura 3.2 - Imagens dos catalisadores de Fe-SMT, Al-Cu-SMT pil. (0,1), Al-Cu-SMT pil. (0,1) e Fe-ZEO obtidas através de Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV) com uma ampliação de 1000x.	57 -
Figura 3.3 - Espectros de DRX da Ca-SMT e Fe-SMT.....	60 -
Figura 3.4 - Espectros de DRX da Ca-SMT e Al-Fe-SMT pil.....	61 -
Figura 3.5 - Espectro DRX da Ca-SMT e Al-Cu-SMT pil.....	62 -
Figura 3.6 – Espectro de DRX da clinoptilolite natural (ZEO) e do catalisador Fe-ZEO.....	63 -
Figura 3.7 - Sobreposição dos espectros de FTIR de Ca-SMT e Fe-SMT, entre as frequências 400 cm ⁻¹ e 1300 cm ⁻¹	65 -
Figura 3.8 - Espectros FTIR da esmectite natural (Ca-SMT), da esmectite modificada (Al-Fe-SMT pil.) e da pirofilite, entre as frequências 400 cm ⁻¹ e 1300 cm ⁻¹	66 -
Figura 3.9 - Espectros FTIR da esmectite natural (Ca-SMT), da esmectite modificada (Al-Cu-SMT pil.) e da pirofilite, entre as frequências 400 cm ⁻¹ e 1300 cm ⁻¹	67 -
Figura 3.10 - Espectros FTIR de clinoptilolite natural (ZEO) e clinoptilolite modificada (Fe-ZEO), entre as frequências 400 cm ⁻¹ e 1300 cm ⁻¹	68 -
Figura 3.11 - Espectros FTIR de clinoptilolite natural (ZEO) e clinoptilolite modificada (Fe-ZEO), entre as frequências 3200 cm ⁻¹ e 3800 cm ⁻¹	69 -
Figura 3.12 – Absorção de radiação UV para os diferentes catalisadores preparados.....	70 -
Figura 3.13 - Efeito da concentração do peróxido de hidrogénio adicionado inicialmente, na percentagem de remoção de COT (Fe-SMT).	71 -

Figura 3.14 - Efeito da massa de catalisador utilizado, na percentagem de remoção de COT (Fe-SMT).....	- 74 -
Figura 3.15 - Efeito que o pH inicial da solução exerce na percentagem de remoção de COT (Fe-SMT).. - 76 -
Figura 3.16 - Evolução do processo de degradação de matéria orgânica ao longo do tempo, para os três ciclos de regeneração testados (Fe-SMT).....	- 78 -
Figura 3.17 - Efeito da concentração do peróxido de hidrogénio adicionado inicialmente, na percentagem de remoção de COT (Fe-ZEO).....	- 81 -
Figura 3.18 - Efeito da massa de catalisador utilizado na percentagem de remoção de COT (Fe-ZEO).	- 84 -
Figura 3.19 - Efeito que o pH inicial da solução exerce na percentagem de remoção de COT (Fe-ZEO).....	- 86 -
Figura 3.20 - Evolução do processo de degradação de matéria orgânica ao longo do tempo, para os três ciclos de regeneração testados (Fe-ZEO).	- 88 -
Figura 3.21 - Efeito da concentração do peróxido de hidrogénio adicionado inicialmente, na percentagem de remoção de COT (Al-Fe-SMT).....	- 90 -
Figura 3.22 - Efeito da massa de catalisador utilizado na percentagem de remoção de COT (Al-Fe-SMT).....	- 92 -
Figura 3.23 - Efeito que o pH inicial da solução exerce na percentagem de remoção de COT (Al-Fe-SMT). ..	- 95 -
Figura 3.24 - Evolução do processo de degradação de matéria orgânica ao longo do tempo, para os três ciclos de regeneração testados (Al-Fe-SMT).....	- 97 -
Figura 3.25 - Efeito da concentração do peróxido de hidrogénio adicionado inicialmente, na percentagem de remoção de COT (Al-Cu-SMT).....	- 99 -
Figura 3.26 - Efeito da massa de catalisador utilizado na percentagem de remoção COT(Al-Cu-SMT).	- 101 -
Figura 3.27 - Efeito que o pH inicial da solução exerce na percentagem de remoção de COT (Al-Cu-SMT).-	103 -
-	
Figura 3.28 - Evolução do processo de degradação de matéria orgânica ao longo do tempo, para os três ciclos de regeneração testados (Al-Cu-SMT).	- 105 -

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Valores limite de emissão para alguns parâmetros e respectivas unidades, na descarga de águas residuais (Decreto-Lei nº 236/98, anexo XVIII).....	- 3 -
Tabela 1.2 - Valores característicos para os parâmetros principais de efluentes domésticos e vinícolas (Pirra, 2005).	- 11 -
Tabela 1.3 - Síntese das principais vantagens e desvantagens de alguns processos de tratamento de efluentes vinícolas (adaptado de Lucas e Peres, 2011).....	- 13 -
Tabela 1.4 - Síntese das características de vários tipos de lâmpadas (Matafonova e Batoev, 2018; Shankar <i>et al.</i> , 2015).	- 19 -
Tabela 1.5 - Caracterização físico-química dos principais minerais argilosos (Kotal e Bhowmick, 2015; Moraes <i>et al.</i> , 2017; Parada, 2017).	- 24 -
Tabela 3.1 - Caracterização do efluente vinícola.....	- 51 -
Tabela 3.2 - Concentrações de Fe e Cu lixiviados (em mg/L), para cada catalisador testado.	- 53 -
Tabela 3.3 - Propriedades texturais dos catalisadores heterogêneos.	- 55 -
Tabela 3.4 - Composição química dos minerais aluminossilicatos, esmectite e zeólito, e dos catalisadores preparados com base nestes.....	- 59 -
Tabela 3.5 - Vibrações características e respectivas frequências da Ca-SMT.....	- 64 -
Tabela 3.6 - Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) ao longo dos ensaios de acordo com a concentração de H ₂ O ₂ adicionada (29,38 mM; 58,76 mM; 97,94 mM).	- 73 -
Tabela 3.7 - Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) de acordo com a massa de catalisador adicionado (0,75 g; 1,50 g; 3,00 g).....	- 75 -
Tabela 3.8 - Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) de acordo com o pH inicial (3,00; 4,00; 6,00).	- 77 -
Tabela 3.9 - Percentagem de matéria orgânica degradada aos 240 minutos, para os três ciclos de regeneração testados, e respectivas perdas.	- 79 -
Tabela 3.10 – Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) para cada um dos três ciclos efetuados.	- 80 -
Tabela 3.11 – Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) ao longo da experiência de acordo com a quantidade de H ₂ O ₂ adicionado (29,38 mM; 58,76 mM; 97,94 mM).	- 82 -
Tabela 3.12 – Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) de acordo com a massa de catalisador utilizado (0,75 g; 1,50 g; 3,00 g).....	- 85 -
Tabela 3.13 - Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) de acordo com o pH inicial (3,00; 4,00; 6,00).	- 87 -
Tabela 3.14 - Percentagem de matéria orgânica degradada aos 240 minutos, para os três ciclos de regeneração testados, e respectivas perdas.	- 88 -
Tabela 3.15 - Concentrações de Fe (em mg/L) lixiviado para cada ciclo.....	- 89 -
Tabela 3.16 - Variação da concentração de Fe lixiviado (em mg/L) ao longo da experiência de acordo com a quantidade de H ₂ O ₂ adicionado (29,38 mM; 58,76 mM; 97,94 mM).....	- 91 -
Tabela 3.17 - Concentrações de Fe (em mg/L) de acordo com a massa de catalisador utilizado (0,75 g; 1,50 g; 3,00 g).....	- 93 -
Tabela 3.18 - Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) de acordo com o pH inicial (3,00; 4,00; 6,00 e 7,00).	- 96 -
Tabela 3.19 - Percentagem de matéria orgânica degradada aos 240 minutos, para os três ciclos de regeneração testados, bem como as respectivas perdas.	- 97 -
Tabela 3.20 - Concentrações de Fe (em mg/L) lixiviado para cada ciclo.....	- 98 -

Tabela 3.21 – Concentrações de Cu lixiviado (em mg/L) ao longo da experiência de acordo com a quantidade de H ₂ O ₂ adicionado (29,38 mM; 58,76 mM; 97,94 mM).	- 100 -
Tabela 3.22 - Concentrações de Cu (em mg/L) lixiviado de acordo com a massa de catalisador utilizado (0,75 g; 1,50 g; 3,00 g).....	- 102 -
Tabela 3.23 - Concentrações de Cu lixiviado (em mg/L) de acordo com o pH inicial (3,00; 4,00; 6,00 e 7,00).	- 104 -
Tabela 3.24 – Percentagem de matéria orgânica degradada aos 240 minutos, para os três ciclos de regeneração testados, bem como as respectivas perdas.	- 105 -
Tabela 3.25 - Concentrações de Cu (em mg/L) lixiviado em cada um dos ciclos.	- 106 -
Tabela 3.26 - Estudo cinético das reações para a variação da concentração de peróxido de hidrogênio: valores da constante (k) e do ajuste (R ²).....	- 110 -
Tabela 3.27 – Estudo cinético das reações para a variação de massa de catalisador: valores da constante de velocidade (k) e do ajuste (R ²).	- 111 -
Tabela 3.28 – Estudo cinético das reações para a variação de pH: valores da constante de velocidade (k) e do ajuste (R ²).	- 112 -
Tabela 3.29 – Estudo cinético das reações para os três ciclos de regeneração: valores da constante de velocidade (k) e do ajuste (R ²).	- 113 -

Lista de abreviaturas e símbolos

Abs – Absorvância

Al-Cu-SMT pil. – Esmectite de alumínio e cobre pilarizada

Al-Fe-SMT pil. – Esmectite de alumínio e ferro pilarizada

Bending – Vibrações de deformação angular

Ca-SMT – Esmectite cálcica

CBO₅ – Carência Bioquímica de Oxigênio

CI – Carbono Inorgânico

COT – Carbono Orgânico Total

CQO – Carência Química de Oxigênio

CT – Carbono Total

CTC – Capacidade de troca catiónica

DQA – Diretiva Quadro da Água

DRX – Difração de Raios-X

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETAR – Estação de Tratamento de Água Residual

Fe-SMT – Esmectite férrica

Fe-ZEO – Zeólito férrico

FTIR – *Fourier Transformation Infrared* (Espectroscopia de Absorção no Infravermelho)

LED – *Light Emitting Diode*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varrimento

MO – Matéria Orgânica

POA – Processos de Oxidação Avançados

SMT – Esmectite (Smectite)

SST – Sólidos Suspensos Totais

Stretching – Vibrações de deformação axial

UV – Ultravioleta

VLE – Valor Limite de Emissão

ZEO – Zeólito/clinoptilolite

1. Introdução

1.1. Considerações gerais

Ao longo dos tempos, a necessidade ou a abundância de água tem desempenhado um papel muito importante na evolução dos povos, revelando-se não somente um composto imprescindível à vida do Homem, dos outros seres vivos e do equilíbrio dos ecossistemas, mas também um fator condicionante do desenvolvimento econômico e do bem-estar social das populações. O Homem utiliza a água em seu benefício para vários fins como fornecimento doméstico e industrial, agricultura, pecuária, produção de energia hidroelétrica, construção, pesca e aquacultura (Cunha *et al.*, 1980; Yahya *et al.*, 2018).

A água é um recurso natural que cobre cerca de 70% do planeta Terra. Estimativas indicam que representa um volume total de 1400 milhões de quilômetros cúbicos de água, dos quais 97,3% correspondem a água salgada, e apenas 2,7% a água doce (Yahya *et al.*, 2018). A distribuição de água doce está aproximadamente estabelecida da seguinte forma: calotes polares e glaciares (77,20%), águas subterrâneas (22,40%), lagos e pântanos (0,35%), atmosfera (0,04%) e rios (0,01%) (Cunha *et al.*, 1980).

O ciclo hidrológico natural descreve as permutas de água existentes entre os oceanos, a atmosfera, a biosfera, os solos e os sistemas de águas subterrâneas (Marshall, 2014). Representa um ciclo que permanentemente se renova, ativado pela energia do Sol, onde o globo terrestre cede água à atmosfera no estado gasoso e, por sua vez, a atmosfera devolve ao solo água nos estados líquido e/ou sólido (Yahya *et al.*, 2018). Este ciclo é modificado pela intervenção do Homem, quer para retirar água, quer para a restituir (muitas vezes com deterioração da sua qualidade). No ciclo urbano da água, a água presente na natureza no estado líquido é captada e encaminhada para a Estação de Tratamento de Água (ETA), onde sofre processos de tratamento de modo a ficar própria para consumo, sendo de seguida distribuída através da rede pública. Após a sua utilização geram-se efluentes líquidos, que são conduzidos, através de coletores, para a Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR), com o objetivo de serem tratados para posterior descarga no ambiente.

Com o intuito de alertar para a escassez de água, assim como impor regras para a sua correta utilização, estabelecendo um panorama de ação comunitária no domínio da política da água, surgiu a Diretiva Quadro da Água (DQA) (Diretiva 2000/60/CE), defendendo que a água

não é um produto comercial como outro qualquer, mas um património que deve ser protegido, defendido e tratado como tal. Para se estabelecer normas, critérios e objetivos de qualidade, com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas, em função dos seus principais usos, Portugal aprovou, há duas décadas, o Decreto-Lei nº 236/98.

A necessidade de proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes de uma eventual contaminação da água e assegurar a disponibilização, para consumo humano, de uma água salubre, limpa e desejavelmente equilibrada na sua composição surgiu o Decreto-Lei nº 306/2007 que refere os parâmetros microbiológicos, químicos e indicadores, com os respetivos valores paramétricos, que deverão ser objeto de controlo periódico e eficiente. Este Decreto define água para consumo humano como toda aquela que no seu estado original ou após tratamento, esteja destinada a ser bebida, a cozinhar, na preparação de alimentos, à higiene pessoal ou a outros fins domésticos independentemente da sua origem e distribuição. Abrange também, a água utilizada na indústria alimentar para fabrico, transformação, conservação ou comercialização de produtos ou substâncias com destino ao consumo humano, assim como, a água usada na limpeza de superfícies, objetos e materiais que podem estar em contacto com os alimentos.

As águas residuais podem ser classificadas como domésticas e industriais. As domésticas provêm de instalações sanitárias, cozinhas e zonas de lavagem de roupa e caracterizam-se por serem facilmente biodegradáveis e por manterem uma constância das suas particularidades ao longo do ano; as industriais derivam da atividade industrial, são compostas por uma variedade de compostos físicos e químicos, dependentes do tipo de indústria, e as suas características apresentam uma grande variabilidade ao longo do tempo. Estas águas residuais necessitam de um tratamento adequado, de modo a diminuir o impacto da sua descarga no meio ambiente. Na Tabela 1.1, observam-se os valores limite de emissão de descarga para alguns parâmetros, que constam no anexo XVIII do Decreto-Lei nº 236/98.

As águas residuais vinícolas resultam da cadeia de produção de vinho. Possuem características próprias que normalmente incluem compostos recalcitrantes (como polifenóis e alguns ácidos orgânicos) (Braz *et al.*, 2010); valores elevados de CQO; pH situado normalmente entre 4-5 (Amaral-Silva *et al.*, 2016); odores desagradáveis e variação sazonal (Mosteo *et al.*, 2006; Ormad *et al.*, 2006). Devido a estas características, o tratamento eficaz dos efluentes de origem vínica torna-se um desafio. No que diz respeito ao tratamento biológico convencional, apresenta geralmente eficácia reduzida, devido à presença de compostos tóxicos e compostos recalcitrantes. Para contornar este problema, nos últimos tempos tem despertado um maior

interesse o uso de Processos de Oxidação Avançados. Neste contexto incluem-se os processos Fenton e foto-Fenton, que têm sido alvo de estudo na forma de processos homogêneos bem como numa via heterogênea procurando o desenvolvimento de novos catalisadores que permitam a otimização do processo de tratamento (Ormad *et al.*, 2006).

Tabela 1.1 - Valores limite de emissão para alguns parâmetros e respectivas unidades, na descarga de águas residuais (Decreto-Lei nº 236/98, anexo XVIII).

Valores Limite de Emissão	
pH	6,00 – 9,00
CQO	150 mg/L O ₂
CBO₅	40 mg/L O ₂
SST	60 mg/L
Fe	2,0 mg/L Fe
Cu	1,0 mg/L Cu
Fenóis	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH

Na realidade os processos catalíticos podem ser designados de duas formas distintas, concretamente, a catálise heterogênea e a catálise homogênea. A utilização de catalisadores heterogêneos possui vantagens como, a imobilização do metal na estrutura (o metal fica separado do efluente a tratar), a reutilização do catalisador (este tipo de catálise permite a recuperação do catalisador e a sua posterior utilização para vários ciclos) e uma mais ampla gama dos valores de pH (é possível trabalhar com valores mais próximos de pH 7 sem que ocorra a precipitação do ferro). Mosteo *et al.* (2006) afirmam que a principal desvantagem da aplicação de catalisadores homogêneos, diz respeito à utilização do sal de ferro, que não pode ser retido no processo, causando assim poluição adicional à água.

Neste sentido, torna-se necessário o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos que proporcionem um melhor equilíbrio entre o custo e a eficácia do processo de remoção de carga orgânica, proporcionando uma menor quantidade de metal lixiviado e um alargamento das condições experimentais durante o processo de tratamento.

1.1.1. Objetivos

O objetivo central da presente dissertação reside no desenvolvimento de diferentes catalisadores heterogéneos, com base em minerais naturais, para aplicação em Processos de Oxidação Avançados no tratamento de efluentes vinícolas.

Naturalmente, numa primeira fase será efetuada a caracterização do efluente vinícola através da medição de diferentes parâmetros, incluindo a CQO, CBO₅, COT, pH e concentração de polifenóis totais.

Pretendem-se preparar diferentes catalisadores através da imobilização de metais (ferro e cobre) em diferentes materiais geológicos (esmectite e zeólito), que atuarão como suportes catalíticos.

Serão utilizadas diferentes técnicas de caracterização dos catalisadores heterogéneos, incluindo a microscopia eletrónica de varrimento (MEV-EDS), a espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a difração de raio-X (DRX) e a determinação da área superficial por adsorção de N₂ (77 K) (Método BET).

Pretende-se avaliar o desempenho dos catalisadores heterogéneos nos processos Fenton e foto-Fenton, sob condições experimentais distintas, incluindo a utilização de diferentes fontes de radiação (UV-LEDs-365 nm e lâmpada de mercúrio UV-254 nm), a variação das condições de pH, da massa de catalisador e da quantidade de H₂O₂ introduzido no sistema, através da medição dos níveis de remoção de carbono orgânico total no efluente vinícola, bem como das concentrações de ferro e cobre lixiviados ao longo dos processos.

Por último, será ainda efetuado o estudo cinético dos ensaios realizados sob condições experimentais distintas, com o intuito de facilitar a compreensão dos resultados obtidos, bem como, ser uma mais-valia na avaliação do desempenho dos catalisadores.

1.2. Produção de vinho

1.2.1. Composição química do vinho

O vinho é uma bebida alcoólica que resulta da fermentação do sumo de uva (Lucas *et al.*, 2010). Representa um produto bastante complexo e variado, estando intrinsecamente dependente da qualidade das uvas, da data da vindima, das condições em que a colheita é realizada, do modo de vinificação e da idade do vinho. A água é o primeiro e mais significativo constituinte do vinho. Segue-se o etanol, que depois da água, representa o principal componente do vinho, correspondendo a cerca de 9 a 15% em volume. O terceiro componente mais abundante é o glicerol. O vinho contém também ácidos (acético, tartárico, málico, láctico, entre outros) provenientes da uva e dos processos de fermentação. Contém ainda açúcares, como a glicose, a frutose, entre outros. Possui também substâncias fenólicas como as antocianinas, taninos, flavonas, que são os responsáveis pela cor, corpo e adstringência do vinho (Lucas e Peres, 2011; Parada, 2017).

A cor é um dos atributos mais importantes dos vinhos tintos, sendo que as antocianinas correspondem aos pigmentos de cor vermelha. As antocianinas nos vinhos sofrem reações e associações originando vários novos pigmentos, que são extremamente importantes para a estabilidade da cor. Normalmente as antocianinas estão localizadas na casca da uva, e na película e polpa de uvas da casta tintureiras (Gabrielyan e Kazumyan, 2018). As antocianinas são compostos fenólicos, pertencentes à família dos flavonóides, e constituem o maior grupo de pigmentos solúveis em água, do Reino Vegetal. Existem vários tipos de antocianinas que ocorrem naturalmente, sendo elas, pelargonidina, cianidina, delphinidina, petunidina, peonidina e malvidina (Santos-Buelga e González-Paramás, 2018). Estão representadas na Figura 1.1, a estrutura de vários tipos de antocianinas.

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

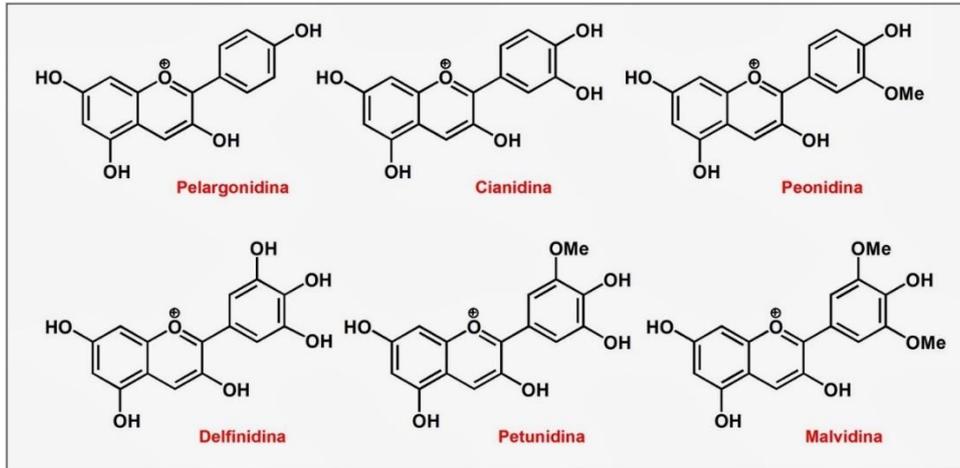


Figura 1.1 - Estrutura de seis tipos de antocianinas (Santos-Buelga e González-Paramás, 2018).

As antocianinas possuem a capacidade de mudar de cor em função do pH em que o meio se encontra. Isto acontece porque a sua estrutura sofre alterações moleculares em função da concentração de prótons, ou seja, a pH mais ácido ($\text{pH} < 4$) apresentam cor vermelha, a pH em torno dos 4 – 5 são incolores, a $\text{pH} > 6$ adquirem cores na gama dos azuis, verdes e amarelos (Gabrielyan e Kazumyan, 2018). Na Figura 1.2, pode observar-se a modificação da estrutura da cianidina e consequente alteração da cor, de acordo com o pH.

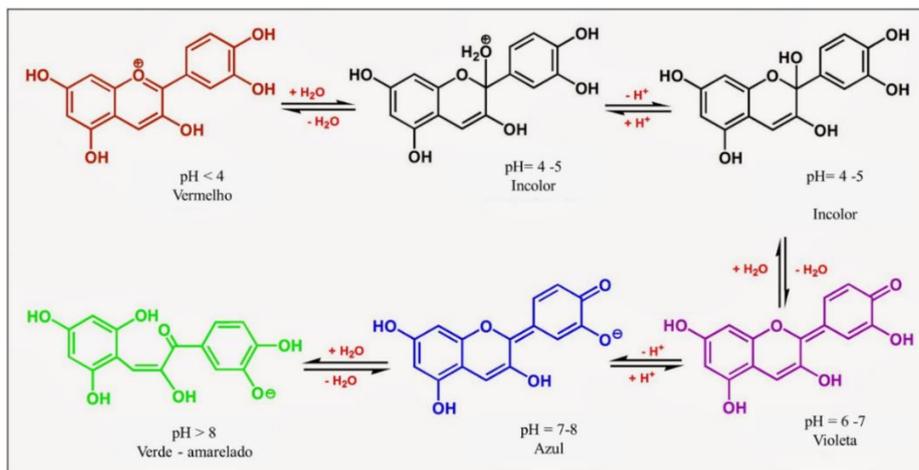


Figura 1.2 - Alterações estruturais e na cor da cianidina consoante alteração do pH (adaptado de Santos-Buelga e González-Paramás (2018)).

1.2.2. Processos de vinificação

A indústria vitivinícola é um setor de grande potencial em todo o mundo sendo produzidas aproximadamente 2,8 mil milhões de caixas de vinho por ano (Díez, 2017). Como consequência, geram-se igualmente volumes muito significativos de efluentes vinícolas todos os anos, o que cria um desafio ambiental (Iglesias, 2015). A produção global de vinho distribui-se da seguinte forma: 68% na Europa, 19% na América, 5% na Ásia, 4% em África e 5% na Oceânia (Lucas e Peres, 2011). Portugal é um dos produtores de vinho mais conceituados do mundo, com cerca de 600 000 litros de vinho produzidos no ano de 2009 (Souza *et al.*, 2013).

A vinificação moderna é um processo complexo formado por várias operações unitárias, desde a receção das uvas até ao engarrafamento final (Lucas e Peres, 2011; Pirra, 2005):

1. Receção das uvas

As uvas são colhidas no Outono, entre agosto e outubro. As uvas podem chegar à adega em contentores de grande dimensão (cerca de 1 ton) ou em caixas de 20-30 kg, sendo despejadas no tegão de receção onde são pesadas, separadas e, após análise do seu grau alcoólico e qualidade sanitária, realiza-se o esmagamento e desengace.

2. Esmagamento/Desengace

O esmagamento consiste na rutura da película e extração do mosto sem, no entanto, originar esmagamento da grainha ou, eventualmente, laminagem da película. O esmagamento pode ser parcial (quando a pisa é efetuada com os pés) ou total.

O desengace consiste em retirar a parte herbácea do cacho. O engaço resultante deve ser tratado como um resíduo sólido, podendo ser utilizado por exemplo em co-compostagem.

3. Defecação/Desinfeção e correções

Consiste na adição de corretores de pH e/ou acidez, desinfetantes (normalmente sulfuroso) e/ou clarificantes (colas) com o intuito de formar flocos, que sedimentam e arrastam consigo as partículas responsáveis pela turvação, clarificando assim o vinho. Este processo aplica-se a alguns tipos de vinho, após o esmagamento ou durante a decantação, que se segue à fermentação.

Nos vinhos brancos, faz-se a clarificação do mosto através da combinação de baixa temperatura e da gravidade, separando-se por decantação os detritos vegetais e outras impurezas que podem oferecer sabor desagradável. Isto acontece antes da fermentação.

4. Fermentação alcoólica/Remontagem/Maceração

A fermentação alcoólica tem uma duração variável podendo chegar até 15 ou mais dias. Esta inicia-se após a introdução do mosto desinfetado e corrigido nas cubas, juntamente com leveduras e/ou enzimas (a adição destas é facultativa).

A maceração ocorre geralmente apenas nos vinhos tintos e consiste no contacto das películas com o mosto em fermentação. As características visuais, gustativas e olfativas, que distinguem os vinhos brancos dos tintos, tais como os compostos fenólicos (antocianinas e taninos) responsáveis pela cor e estrutura, os compostos aromáticos, as substâncias azotadas, os polissacarídeos, ocorrem nesta fase.

As remontagens são utilizadas principalmente nos vinhos tintos, e visam facilitar a maceração. Nos vinhos brancos, normalmente, fermenta-se apenas o mosto clarificado e sem películas.

5. 1ª Trásfega/Decantação/Prensagem

Finda a fermentação segue-se a trásfega do mosto fermentado, das cubas de fermentação para as cubas de decantação, bem como a prensagem das massas. Existem vários processos de manipulação de massas e que dependem do tipo de adega ou da tecnologia de vinificação utilizada.

Segue-se a decantação do mosto fermentado, que origina borras, constituídas por resíduos de uva, leveduras, bactérias e substâncias estranhas, sendo necessário afastá-las do vinho.

A prensagem não é nada mais do que o enxugamento do bagaço através da pressão exercida nas uvas, extraindo assim o mosto residual.

As borras decantadas (podem representar até 20 % do volume da cuba) e o bagaço prensado, devem ser encaminhadas para uma central de recuperação de subprodutos do vinho.

6. Fermentação maloláctica

A fermentação maloláctica é facultativa e pouco frequente nos vinhos brancos. Já no caso dos vinhos tintos é um importante fator de qualidade. São adicionadas bactérias, responsáveis pela transformação do ácido málico em ácido láctico, com o intuito de limitar a acidez do vinho, sendo uma parte do ácido transformado em ácido carbônico volátil, com posterior evaporação. A diminuição da acidez é tanto maior quanto mais rica a uva é em ácido málico.

7. Tratamento de estabilização e acabamento

Antes do engarrafamento, os vinhos podem sofrer uma ou mais operações com o intuito de estabilizarem e se efetuarem algumas correções finais. Normalmente procede-se a um acerto do pH e do SO₂.

Posteriormente, e consoante o produtor e as necessidades, os vinhos podem ser submetidos a um conjunto de processos, como colagem e/ou refrigerados, filtração e centrifugação. Estas operações geram efluentes vinícolas na lavagem dos equipamentos e através de perdas de vinho e originam borras (centrifugação) ou terras de filtração (no caso da filtração com terras diatomáceas) extremamente poluentes.

8. 2ª e 3ª Trásfegas

Após a fermentação maloláctica (nos casos em que existe), realiza-se normalmente a 2ª trásfega (janeiro/fevereiro). A 3ª trásfega imediatamente antes do engarrafamento. Ambas as trásfegas têm como objetivo evitar o contacto do vinho com as borras originadas, quer pela fermentação maloláctica, quer pelos tratamentos de estabilização e acabamento.

9. Engarrafamento

O engarrafamento do vinho tem geralmente a duração de um semestre, sendo iniciado por volta do mês de março. Corresponde à última etapa do processo de vinificação, e consiste em adicionar um determinado volume de vinho a uma garrafa, que será rotulada e fechada com uma rolha.

1.2.3. Efluentes vinícolas

Braz *et al.* (2010) referem que os processos de produção de vinho geram diferentes tipos de poluição, principalmente associados a resíduos sólidos e efluentes líquidos. Durante o processo de produção de vinho, é utilizada uma grande quantidade de água para limpar e desinfetar o equipamento da adega (por exemplo, lavagem durante o esmagamento e prensagem de uvas, enxaguamento de tanques de fermentação, barris, garrafas e outros equipamentos ou superfícies), gerando deste modo a maior parte das águas residuais (Braz *et al.*, 2010; Ioannou e Fatta-Kassinos, 2013; Mosteo *et al.*, 2006; Santos *et al.*, 2014). Estima-se que uma adega produza entre 1,3 e 1,5 kg de resíduos por cada litro de vinho produzido, sendo que 75% corresponde a efluentes vinícolas, 24% a subprodutos de vinificação e 1% de resíduos sólidos (Lucas e Peres, 2011).

Geralmente, consideram-se duas épocas de produção de efluentes vinícolas: uma alta, entre agosto e novembro (referente à vindima e primeiras trasfegas) e uma baixa, no resto do ano (compreendendo os efluentes do armazenamento e engarrafamento) (Lucas e Peres, 2011). Como consequência da sazonalidade da produção de vinho, as características das águas residuais geradas variam com o período de produção (Ioannou e Fatta-Kassinos, 2013). Tanto o volume, quanto a carga poluidora dos efluentes vinícolas está fortemente dependente de múltiplos fatores, nomeadamente da tecnologia utilizada, do tipo de vinho produzido (tinto, branco, espumante) e do período de funcionamento (vindimas, trasfegas, engarrafamento) (Ioannou *et al.*, 2015; Pirra, 2005).

A composição dos efluentes vinícolas é heterogênea, incluindo vários contaminantes, como compostos fenólicos, álcoois (glicerol e etanol), açúcares solúveis (frutose e glicose), ácidos orgânicos (tartárico, láctico e acético), aldeídos, além de alguns compostos recalcitrantes (Díez *et al.*, 2017; Iglesias *et al.*, 2015; Ioannou *et al.*, 2015). O seu teor em matéria orgânica resulta da presença de açúcares muito solúveis, álcoois, ácidos e compostos recalcitrantes de elevado peso molecular (polifenóis e taninos) (Lucas e Peres, 2011). Os compostos fenólicos representam uma concentração relativamente baixa da carga orgânica dos efluentes vinícolas, mas podem causar danos significativos ao ambiente, visto que alguns desses compostos são problemáticos para o ser humano, animais e muitos microorganismos, e apresentam uma baixa biodegradabilidade (Gümüş e Akbal, 2016; Ioannou *et al.*, 2015). Na Tabela 1.2 podem observar-se os valores característicos medidos para os principais parâmetros, que permitem uma caracterização genérica de efluentes domésticos e de efluentes vinícolas possibilitando assim, uma comparação entre os valores que caracterizam ambos os efluentes.

Tabela 1.2 - Valores característicos para os parâmetros principais de efluentes domésticos e vinícolas (Pirra, 2005).

Parâmetro	Efluentes domésticos	Efluentes vinícolas
CQO (mg O₂/L)	500 – 1000	3000 - 30 000
CBO₅ (mg O₂/L)	200-500	1000 – 15 000
COT (mg C/L)	---	500 – 2000
pH	6,00 – 7,00	3,50 – 5,00

1.2.3.1. Impactos ambientais resultantes da produção de vinho

O impacto ambiental dos efluentes vinícolas é notável, causando poluição, eutrofização dos cursos de água, degradação do solo e danos à vegetação, decorrentes da prática de descarga de águas residuais, odores e emissões atmosféricas (Ioannou *et al.*, 2015). Os efluentes vinícolas quando lançados no meio sem tratamento originam modificações no pH, alterações na temperatura, alterações na turbidez, bem como proporcionam a introdução de produtos nocivos e/ou tóxicos (Pirra, 2005).

Segundo Braz *et al.* (2010) e Díez *et al.* (2017) a descarga de efluentes vinícolas em ribeiros, rios ou solos, envolve riscos ambientais inaceitáveis, sendo necessário aplicar um tratamento prévio antes de serem lançados no meio ambiente. A indústria vitivinícola reconhece a importância da gestão sustentável dos seus efluentes, deste modo uma boa parte das adegas de média e grande dimensão estão equipadas com sistemas de tratamento (Domínguez *et al.*, 2014). Ainda que estes sistemas apresentem geralmente um sobredimensionamento visto que na sua maioria são projetados para o período das vindimas (Amaral-Silva *et al.*, 2016). Os efluentes vinícolas não devem ser encaminhados diretamente para as estações de tratamento de águas residuais municipais sem um tratamento prévio adequado (Petruccioli *et al.*, 2002).

A gestão responsável dos efluentes vinícolas tem como principais objetivos a proteção do meio recetor e a capacidade de reutilização da água (Lucas e Peres, 2011), deste modo, é necessário minimizar o seu impacto ambiental para um nível aceitável (Braz *et al.*, 2010). Segundo Ioannou *et al.* (2015) o objetivo do tratamento dos efluentes vinícolas não é somente

atingir um elevado grau de redução da carga orgânica/inorgânica, como também uma redução significativa de sólidos suspensos.

Pirra (2005) considera que o tratamento dos efluentes vinícolas representa um processo complexo devido às suas características particulares, nomeadamente por possuírem uma elevada carga orgânica associada a uma biodegradabilidade reduzida (80-90% do CQO sob a forma solúvel e razão CBO_5/CQO de 0,4-0,5), uma razão $CBO_5:N:P$ de 100:1:0,25 (desfavorável ao tratamento biológico) e uma acidez elevada (pH da ordem de 3,5 a 5).

1.2.3.2. Processos de tratamento

Atualmente existem vários processos de tratamento e tecnologias que se podem aplicar às águas residuais vinícolas, mas não se pode definir nenhum como o “ideal”, assim, a pesquisa por novos tratamentos e novas tecnologias é um assunto a ser investigado. Lucas e Peres (2011) destacam alguns processos químicos e biológicos aplicáveis aos efluentes vinícolas, digestão anaeróbia, lagoas arejadas, sistemas de lamas ativadas, adsorção em carvão ativado e coagulação/floculação química. Vários estudos realizados a diversos tipos de efluentes (vitivinícolas, municipais, curtumes, fábricas de papel e de celulose), concluem que a parte altamente biodegradável da água residual é eliminada pelos tratamentos biológicos, mas estes processos são incapazes de degradar compostos recalcitrantes e/ou de elevado peso molecular (Ioannou e Fatta-Kassinos, 2013). Para resolver esse problema, os Processos de Oxidação Avançados surgem como alternativas adequadas (Amaral-Silva *et al.*, 2016).

Na Tabela 1.3, apresenta-se um resumo, com as principais vantagens e desvantagens de alguns processos de tratamento, nomeadamente biológicos aeróbios e anaeróbios, físico-químicos (coagulação/floculação) e Processos de Oxidação Avançados, quando aplicados ao tratamento de efluentes vinícolas.

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

Tabela 1.3 - Síntese das principais vantagens e desvantagens de alguns processos de tratamento de efluentes vinícolas (adaptado de Lucas e Peres, 2011).

Processos	Vantagens	Desvantagens
Biológicos aeróbios	Eficiente na remoção de CQO e CBO ₅ elevados	Sensível ao pH, elevados custos operacionais, inibição dos microrganismos pela presença de compostos fenólicos, difícil sedimentabilidade das lamas,
Biológicos anaeróbios	Baixa formação de lamas, produção de biogás, relação CQO/N/P apropriada para bactérias anaeróbias.	Sensível ao pH, fraca remoção da cor, elevados custos de investimento e gestão.
Coagulação/floculação	Remoção da cor	Baixa eficiência, formação de lamas.
Oxidação Avançados	Elevada eficiência, remoção da cor, redução da toxicidade, período de tratamento.	Custo elevado, precipitação de ferro, gama restrita de pH (3-4.5) - (Fenton homogêneo).

Processos de Oxidação Avançados

Para ultrapassar as limitações dos métodos de tratamento convencionais, têm vindo a ser desenvolvidas novas tecnologias, nomeadamente os Processos de Oxidação Avançados (POA) (Herney-Ramirez *et al.*, 2010). Estes processos representam tecnologias emergentes, em que o tratamento se baseia na degradação de compostos orgânicos presentes nas águas residuais, através da geração de espécies radicais altamente reativos, predominantemente o radical hidroxilo (HO•), caracterizados pela capacidade de mineralizar uma ampla gama de compostos orgânicos (Iglesias *et al.*, 2015; Lucas *et al.*, 2010; Mosteo *et al.*, 2006). Segundo Herney-Ramirez *et al.* (2010), estes processos conseguem uma degradação quase total dos compostos, em condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Estes processos podem ser utilizados como pré-tratamento, para transformar compostos orgânicos biorecalcitrantes em compostos biodegradáveis, para posteriormente serem mais facilmente removidos através de tratamento biológico. Ou, em alternativa, como pós-tratamento

de efluentes que já foram submetidos a um tratamento convencional por processos microbiológicos, removendo assim a carga orgânica residual (Bokare e Choi, 2014).

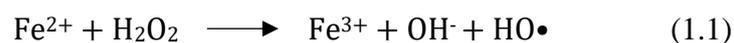
Os POA podem ser classificados como fotoquímicos e não fotoquímicos, na presença ou ausência de uma fonte de radiação, respetivamente. Nas últimas décadas, desenvolveram-se diversos métodos associados aos POA, os quais incluem a utilização de ozono, radiação UV, reagente de Fenton, processo Fenton heterogêneo, processo foto-Fenton, entre outros (Miklos *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2016). Uma boa parte dos POA utilizam o peróxido de hidrogénio como agente oxidante, uma vez que este não representa risco para o ambiente e a sua auto-decomposição dá origem exclusivamente a água e oxigénio (Wang *et al.*, 2016).

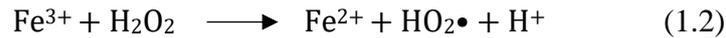
Mosteo *et al.* (2006) defendem que a oxidação avançada fotocatalítica baseada em peróxido de hidrogénio representa um tratamento de purificação apropriado para aplicação em águas residuais vinícolas. Bokare e Choi (2014) referem que entre todos os POA, os sistemas de oxidação baseados no reagente de Fenton (peróxido de hidrogénio e catalisador de ferro) têm sido eficazmente implementados para a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes durante o tratamento de efluentes vinícolas.

i) Reagente de Fenton

O reagente de Fenton foi descoberto há cerca de 100 anos por Henry John Horstman Fenton (Fenton, 1894), mas a sua aplicação como processo de oxidação para a degradação de compostos orgânicos só aconteceu no final dos anos 60 (Neyens e Baeyens, 2003). O processo Fenton representa uma solução eficaz no tratamento de águas residuais, pois proporciona a oxidação de diversos compostos orgânicos, transformando-os em compostos inofensivos do ponto de vista ambiental, como CO₂, H₂O e sais inorgânicos (Martins *et al.*, 2010; Neyens e Baeyens, 2003; Wang *et al.*, 2016).

Este processo consiste na conjugação de peróxido de hidrogénio e Fe²⁺. O ião ferroso inicia e catalisa a decomposição de H₂O₂, resultando na geração de radicais hidroxilo (HO•) (Lucas e Peres, 2006), de acordo com a reação (1.1). Esta reação evolui através da redução contínua de Fe³⁺ a Fe²⁺ de acordo com a reação (1.2), sendo também gerados os radicais peridroxilo, que possuem uma menor capacidade de oxidação, diminuindo a eficiência da degradação ao longo da reação (Neyens e Baeyens, 2003).





O mecanismo baseia-se na geração de radicais hidroxilo, de elevado poder oxidante (potencial de oxidação de 2,80 V) e, como consequência, são responsáveis por oxidar os compostos orgânicos biorefratários presentes nos efluentes (Lucas e Peres, 2006; Neyens e Baeyens, 2003). A geração desses radicais deve-se à utilização de um oxidante (H_2O_2) e de um catalisador (Fe^{2+}). Os íons ferrosos podem estar presentes em duas fases distintas: na fase líquida, ou seja, dissolvidos em solução (Fenton homogêneo) ou na fase sólida, isto é, imobilizados num suporte sólido (Fenton heterogêneo).

Segundo Wang *et al.* (2016), as principais vantagens associadas ao processo Fenton consistem na simplicidade do processo, não sendo necessário o uso de equipamentos ou condições de operação especiais para que este seja executado (temperatura ambiente e pressão atmosférica), bem como o custo reduzido e elevada disponibilidade dos reagentes utilizados (Fe^{2+} e H_2O_2). No que diz respeito às desvantagens do processo Fenton, constata-se que este pode tornar-se dispendioso quando o objetivo é promover a mineralização total do efluente (Amaral-Silva *et al.*, 2016). Assim sendo, opta-se geralmente por uma oxidação parcial, com o intuito de aumentar a biodegradabilidade das águas residuais para tratamento biológico posterior. Por outro lado, os aspetos negativos deste processo prendem-se ainda com o facto de a reação ser sensível ao pH (apresentando melhor eficiência com pH próximo de 3,00) e com as grandes quantidades de lamas ricas em íons ferro que são produzidas e necessitam de tratamento adequado (Martins *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2016). O pH ácido induz a uma acidificação prévia do efluente a tratar e uma subsequente neutralização antes da descarga (Bokare e Choi, 2014). Bokare e Choi (2014) sustentam que os íons ferrosos Fe^{3+} gerados, também reagem com íons hidróxido formando precipitados insolúveis de hidróxido de ferro em condições de pH neutro e quase neutro, reduzindo ainda mais a eficiência da reação e sendo necessário uma adição contínua de Fe^{2+} . Martins *et al.* (2010) e Wang *et al.* (2016) defendem que a quantidade de ferro necessária (entre 50 e 80 mg/L) para se conseguir um tratamento eficiente, é superior ao legalmente permitido para a descarga de efluentes (<2 mg/L), então é necessário promover a separação do metal do resto da solução líquida, o que leva à formação de grandes quantidades de lamas. Nesse contexto, a utilização de um catalisador sólido, em vez de Fe^{2+} homogêneo, revela-se uma alternativa promissora, de modo que, nos últimos anos, algumas tentativas têm sido feitas para desenvolver catalisadores heterogêneos para serem integrados no processo Fenton (Caglar *et al.*, 2018).

ii) Processo foto-Fenton

O processo foto-Fenton baseia-se na conjugação de radiação ultravioleta ou radiação solar com o processo Fenton. Deste modo, possui a vantagem adicional da constante regeneração do íon Fe^{2+} , através da redução de Fe^{3+} em Fe^{2+} em solução, originando continuamente radicais hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) e contribuindo para uma degradação mais rápida e eficaz da matéria orgânica. A vantagem adicional do processo foto-Fenton comparativamente ao reagente de Fenton traduz-se na equação 1.3:



Segundo Mosteo *et al.* (2006) o processo foto-Fenton depende de vários parâmetros que podem modificar a degradação da matéria orgânica, como concentração de Fe^{3+} , concentração de H_2O_2 , pH, tempo de reação, intensidade da fonte luminosa, composição inicial e concentração da matéria orgânica das águas residuais a serem tratadas.

Ormad *et al.* (2006) observaram que a remoção de matéria orgânica depende principalmente das concentrações iniciais de Fe^{3+} e H_2O_2 e do tipo de matéria orgânica, e não tanto das concentrações de matéria orgânica que o efluente contém. Rodríguez-Chueca *et al.* (2017) defendem que o pH 2,80 é o que apresenta uma maior eficiência de degradação de matéria orgânica para o processo foto-Fenton homogêneo, visto ocorrer precipitação dos sais de ferro com o aumento de pH.

A principal desvantagem do processo foto-Fenton homogêneo, à semelhança do processo Fenton, está relacionada com a necessidade de trabalhar com valores de pH ácidos e numa gama bastante restrita (cerca de 2,80 - 3,50) de modo a manter o ferro na forma solúvel (Velegraki e Mantzavinos, 2015). Apesar de não representar um problema significativo, durante o desenvolvimento do processo de tratamento dos efluentes vinícolas, visto uma das suas características ser o pH ácido, implica a necessidade de um tratamento adicional antes de se proceder à descarga do mesmo, com vista à sua neutralização.

À semelhança do reagente de Fenton, também no processo foto-Fenton o catalisador (Fe^{2+}) pode estar presente na reação de dois modos, na fase líquida ou sólida, designando-se como foto-Fenton homogêneo ou foto-Fenton heterogêneo, respectivamente. Segundo Wang *et al.* (2016) no processo foto-Fenton homogêneo o processo de catálise pode ocorrer em toda a fase líquida, enquanto no processo foto-Fenton heterogêneo o processo de catálise ocorrerá essencialmente na superfície do catalisador.

Herney-Ramirez *et al.* (2010) constataram que o processo foto-Fenton homogêneo necessita de etapas complementares, como a precipitação, como modo de recuperar o catalisador de ferro, prevenir a contaminação e permitir a sua reutilização. Defendem também que como consequência destas desvantagens, várias tentativas têm de ser feitas para desenvolver suportes sólidos para as espécies de ferro ativas. Suportes esses que devem apresentar uma elevada atividade catalítica nos processos foto-Fenton, elevada estabilidade e capacidade de retenção do metal e, deste modo, contribuir para o alargamento das condições experimentais, nomeadamente a ampliação da gama de pH durante o processo.

A fonte de radiação utilizada no processo foto-Fenton desempenha um papel muito importante, sendo responsável pela redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , permitindo que este volte a estar disponível para decompor o H_2O_2 e formar o radical $\text{HO}\cdot$. A adição de uma fonte de radiação tem como consequência a diminuição do tempo, bem como, o aumento da eficiência na degradação da matéria orgânica presente no efluente vinícola (Zhu *et al.*, 2018).

Lâmpadas/radiação UV

O espectro solar divide-se em várias regiões: raios gama, raios-X, ultravioleta, luz visível, infravermelhos, micro-ondas e ondas de rádio (organizado no sentido crescente do comprimento de onda). Na Figura 1.3 pode observar-se o espectro eletromagnético da radiação solar, com todas as suas diversas regiões, destacando-se na imagem a radiação visível, que é responsável pelas cores que os nossos olhos vêem, o seu comprimento de onda varia entre 400-700 nm.

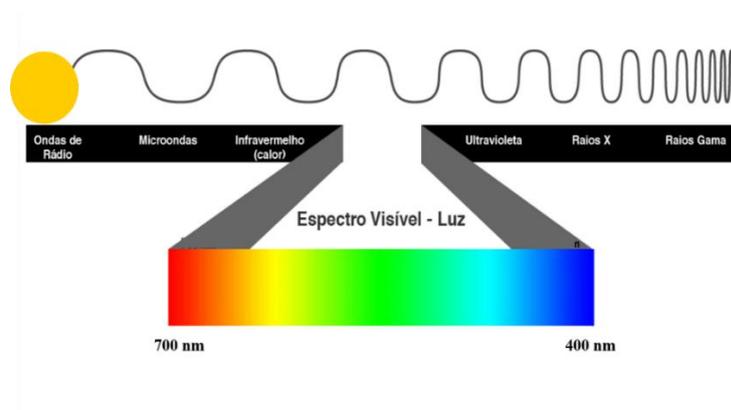


Figura 1.3 - Espectro da radiação solar, com destaque para a radiação visível.

Para ocorrerem reações fotocatalíticas é necessário a presença de radiação ultravioleta (Figura 1.4). O número total de fótons (intensidade da luz) influencia diretamente a energia que é absorvida eficazmente por cada fóton. Assim sendo, esta energia é diretamente proporcional ao número de radicais oxidativos libertados para o meio reacional, ou seja, teoricamente um aumento na intensidade da radiação deverá levar a um aumento na velocidade da degradação (Rios, 2016).

A radiação ultravioleta varia o seu comprimento de onda entre 100-400 nm e pode ser definida em três bandas (Figura 1.4): UV-A (315–400 nm), UV-B (280–315 nm) e UV-C (100–280 nm). De salientar que as radiações UV-C e UV-B são largamente absorvidas pela atmosfera terrestre, portanto, apenas uma pequena quantidade de UV-B e toda a região UV-A atinge a superfície terrestre (Shankar *et al.*, 2015).

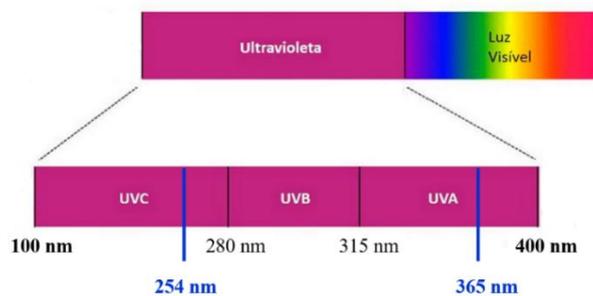


Figura 1.4 - Espectro da radiação ultravioleta subdividido em UV-A, UV-B, UV-C.

O processo foto-Fenton é baseado na aplicação de radiação ultravioleta, que pode ocorrer através de luz solar ou de uma fonte de luz artificial (lâmpadas). Podem ser utilizadas diferentes lâmpadas que emitem radiação UV (xénon, mercúrio, LEDs, entre outras) com o objetivo de acelerar a oxidação da matéria orgânica presente no efluente (García e Hodaifa, 2017).

Cada lâmpada possui um conjunto de propriedades (nomeadamente, potência, gama espectral, comprimento de onda e linhas espectrais características) que a caracterizam e permitem a sua distinção das restantes, bem como, afetam a eficiência do processo (Tabela 1.4).

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

Tabela 1.4 - Síntese das características de vários tipos de lâmpadas (Matafonova e Batoev, 2018; Shankar *et al.*, 2015).

Lâmpada	Potência (W)	Gama espectral	Comprimento de onda (nm)	Linhas espectrais características (nm)
Mercúrio elevada pressão	50 – 1600	UV e visível	200 - 700	313, 365, 366, 405, 407, 436, 546, 577 e 579
Mercúrio média pressão	100 - 600	UV e visível	200 - 700	313 - 365
Mercúrio baixa pressão	4 - 120	UV-C (predominante)	< 280	185 e 254
Xénon	35 - 1600	UV - Infravermelho	185 - 2600	Espectro contínuo suave de UV a visível, com linhas intensas entre 800 e 1000
Haletos metálicos	35 - 1600	UV - Infravermelho	200 - 2600	Espectro contínuo de UV a visível
Mercúrio - xénon	50 - 1600	UV - Infravermelho	185 - 2600	313, 365, 405, 435, 546 e 577
LED	12 - 37	UV	200 - 410	280, 300, 310, 365, 375, 380, 385, 395, 400

Lâmpadas de mercúrio

As lâmpadas de mercúrio dividem-se em lâmpadas de baixa, média e elevada pressão, de acordo com a pressão a que funcionam, sendo as pressões respetivamente 10^{-3} , 1-10 e 100 bar. As lâmpadas de mercúrio de baixa pressão possuem uma potência entre 4-120 W, relativamente baixa quando comparada com as potências que podem ser atingidas pelas duas outras lâmpadas de mercúrio. Por outro lado, a lâmpada de mercúrio de baixa pressão quando em funcionamento, atinge temperaturas a rondar os 40 °C, enquanto as restantes lâmpadas de mercúrio atingem temperaturas elevadas que tornam necessário o arrefecimento do sistema (García e Hodaifa, 2017).

As lâmpadas de mercúrio de baixa pressão emitem fundamentalmente radiação UV-C, em comprimentos de onda menores que 280 nm, possuindo duas linhas espectrais características a 185 nm e, principalmente, a 254 nm. Este tipo de lâmpada é muito utilizado em processos de desinfecção de água para consumo humano, bem como de superfícies, uma vez que o comprimento de onda em que maioritariamente emite (254 nm) é muito próximo do comprimento de onda característico para processos de desinfecção (265 nm) (García e Hodaifa, 2017; Shankar *et al.*, 2015).

As lâmpadas de mercúrio possuem algumas desvantagens, tais como, elevado consumo de energia como consequência da baixa conversão da energia elétrica fornecida em energia útil (Martín-Sómer *et al.*, 2017), contêm vestígios de mercúrio tóxico, são apresentadas na forma de cilindros frágeis e rígidos e possuem um tempo de vida útil relativamente curto (<12 000 horas).

LEDs

Um dispositivo LED converte a corrente elétrica diretamente em radiação, através de um semicondutor, sendo que o comprimento de onda em que estas lâmpadas emitem depende do semicondutor. Os semicondutores podem ser baseados em diferentes materiais, tais como, GaN, InGaN, AlGaN e AlInGaN (Matafonova e Batoev, 2018). Os semicondutores baseados em GaN e InGaN emitem radiação UV-A, com comprimentos de onda a variar entre os 365 nm e os 400 nm. Os restantes semicondutores referidos, emitem radiação UV-B e UV-C, dependendo da relação Al, Ga e In que possuem (Matafonova e Batoev, 2018).

Segundo Matafonova e Batoev (2018) desde o ano de 2014 que os LEDs foram extensamente aplicados em processos de degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, nomeadamente, através de POA. Os LEDs oferecem uma maior eficiência energética em comparação com outras lâmpadas, um tempo de vida útil mais longo (cinco vezes superior às lâmpadas de mercúrio) e, é possível controlar a distribuição da luz (Martín-Sómer *et al.*, 2017). Como o poder de uma unidade individual LED é limitado, o módulo LED geralmente consiste em muitas unidades LED de baixa potência. Com o desenvolvimento da tecnologia LED de iluminação, o seu custo diminuiu consideravelmente (Qiu *et al.*, 2018).

1.3. Minerais aluminossilicatos

Os minerais de aluminossilicato são abundantes na crosta terrestre e formados quando átomos de Al substituem alguns dos átomos de Si em silicatos. Ocorrem na natureza como argilas, minerais e rochas. Os aluminossilicatos zeolíticos e argilosos são comumente utilizados como filtros moleculares, catalisadores moleculares e suporte de catalisadores. O alumínio está presente na forma de Al^{3+} , assim sendo, como consequência da substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} temos o aumento da carga negativa na estrutura. Esse aumento de carga negativa é equilibrado pela entrada de um catião para a estrutura, sendo necessário por cada átomo de silício substituído a entrada de um catião adicional, tais como, H^+ , Na^+ e $\frac{1}{2} Ca^{2+}$. As propriedades dos materiais são afetadas pela entrada destes catiões para a estrutura (Weller *et al.*, 2014).

1.3.1. Minerais argilosos

Os minerais argilosos são um geomaterial que ocorre naturalmente, representam um recurso mineral muito importante para aplicação em processos industriais (Tan *et al.*, 2017), tendo assim, elevada relevância do ponto de vista económico Wang *et al.* (2018). Deste modo, a procura por minerais argilosos tem verificado um aumento anual, assim como, a pesquisa e o desenvolvimento de novas aplicações para estes materiais, tornou-se uma temática muito em voga.

As principais características associadas aos minerais argilosos consistem no reduzido tamanho da partícula $<2 \mu m$, na grande afinidade pela água e compostos orgânicos, na morfologia laminar dos seus cristais, nos preços acessíveis, na plasticidade (grande facilidade em ser moldada quando em contacto com a água) e no défice de carga natural que possuem (Murray, 2000). Estas características resultam na aplicação dos minerais argilosos nas mais diversas áreas, tais como, a indústria de papel, tinta, plástico e cerâmica, em catalisadores, agricultura, saúde e em materiais de construção (Murray, 2000; Schoonheydt, 2016). De salientar a utilização de minerais argilosos como catalisadores para aplicação em processos de tratamento de efluentes (uma vez que possuem uma elevada capacidade de adsorção e/ou troca catiónica), permitindo assim, melhorar a qualidade do meio ambiente (Bhattacharyya e Gupta, 2008; Moraes *et al.*, 2017).

Os minerais argilosos podem ser constituídos por dois tipos de folhas, a tetraédrica e a octaédrica. A folha tetraédrica traduz-se numa sequência de tetraedros, ligados pela partilha de átomos de oxigénio, sendo a sua unidade mais simplificada constituída por quatro átomos de

oxigênio ligados a um átomo de silício ou alumínio. A folha octaédrica consiste em quatro oxigênios e dois grupos hidroxilo ligados a um átomo de alumínio, ferro ou magnésio. A combinação entre estes dois tipos de folhas, através da partilha de átomos de oxigênio, forma as camadas de aluminossilicatos, que resultam na estrutura base dos minerais argilosos. O arranjo proporcionado entre as folhas tetraédricas e octaédricas divide-se em dois tipos de camadas 1:1 (interligação entre uma folha tetraédrica e uma octaédrica) e 2:1 (folha octaédrica posicionada entre duas folhas tetraédricas). A classificação dos minerais argilosos tem por base a composição química e estrutura atômica, dividindo-os em vários grupos, nomeadamente, caulinite-serpentina, talco-pirofilite, ilite, mica, vermiculite, esmectite, clorite, sepiolite-paligorskite. As características físico-químicas dos principais grupos de minerais argilosos constam na Tabela 1.5.

Segundo Moraes *et al.* (2017) os minerais argilosos dos tipos 1:1 e 2:1 adquirem diferentes configurações quando se encontram dispersos em solventes polares, como a água, sendo que, os minerais do tipo 1:1, bem como a maioria dos minerais do tipo 2:1, nomeadamente, o talco, a pirofilite, a ilite e a sepiolite não se expandem quando estão em contacto com um solvente polar, em contraste com a clorite, a esmectite e a vermiculite, em que essa expansão se verifica.

As superfícies dos minerais argilosos possuem cargas negativas decorrentes das substituições isomórficas, dando assim origem a um déficit de carga positiva, que é compensada pela troca de cátions (İşçi, 2017), esse déficit pode depender do tipo de folha (T ou O) e do tipo de cátions substitutos (as substituições são basicamente impulsionadas pelo tamanho do ião, pela sua carga e outras propriedades atômicas), sendo que, o tipo de substituição vai afetar o comportamento da argila em relação à capacidade de adsorção (Moraes *et al.*, 2017). Segundo Liu *et al.* (2018) o desequilíbrio de carga nos minerais argilosos é neutralizado pela adsorção de cátions nas superfícies externas destas partículas ou então, diretamente nas folhas tetraédricas das unidades minerais de argila adjacentes. Kühnel *et al.* (2017) defendem que as diferenças no tamanho dos iões estruturais têm como consequência a variação na espessura da camada e o alargamento da reflexão basal quando as camadas dos minerais argilosos são deformadas.

A capacidade de troca catiónica (CTC) é definida como a quantidade de iões de troca positivos por unidade de massa de rocha seca (Cheng e Heidari, 2018). Os minerais argilosos possuem uma intercâmara, definida pelo espaço entre cada camada individual (T-O – T-O ou

T-O-T – T-O-T), por sua vez, o espaçamento basal dos minerais corresponde à medida da camada e da intercamada juntas (Kaya, 2009).

Caulinite possui a composição teórica de 46,54% SiO₂, 39,50% Al₂O₃ e 13,96% H₂O, expressa em termos de óxidos. A sua estrutura é do tipo 1:1 (uma folha tetraédrica de SiO₄ e uma folha octaédrica com Al³⁺), possui uma estrutura muito organizada e equilibrada, com pouca ou nenhuma substituição iônica, e conseqüentemente baixa capacidade catiónica (Moraes *et al.*, 2017). A fórmula indica que não ocorre substituição de Si⁴⁺ por Al³⁺ na camada tetraédrica, bem como de Al³⁺ por outros iões na camada octaédrica. A carga da caulinite é zero, e o seu espaçamento basal característico é de 7 Å (Bhattacharyya e Gupta, 2008).

A fórmula química geral da Vermiculite é (Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺)₃[(SiAl)₄O₁₀]OH₂.4H₂O, possui uma composição teórica de 37-42% SiO₂, 14-12% MgO, 10-13% Al₂O₃, 5-17% Fe₂O₃, 8-18% H₂O e 1-3% FeO (Rashad, 2016). A vermiculite é constituída por duas camadas de tetraedros de silício, nos quais o silício é parcialmente substituído por alumínio, e uma camada octaédrica de grupos OH⁻ e iões de magnésio, possuindo assim uma estrutura do tipo 2:1 (Malamis e Katsou, 2013). Quando ocorre a substituição de silício por alumínio na camada tetraédrica, origina-se uma carga negativa que é equilibrada pelos catiões na camada intermédia, neste caso são geralmente de magnésio (Malamis e Katsou, 2013). Caracteriza-se pela sua capacidade de expansão (aumenta entre 8 a 30 vezes o seu tamanho original quando aquecida a uma temperatura entre 650 – 950 °C) designada de esfoliação (Rashad, 2016).

A Ilite possui a fórmula química K(Si₃Al)Al₂O₁₀(OH)₂, com as proporções as seguintes proporções 12% K₂O, 45% SiO₂, 38% Al₂O₃ e 5% H₂O. Estruturalmente a ilite é formada por duas folhas tetraédricas opostas, com uma folha octaédrica entre elas, originando um filossilicato do tipo 2:1 (Wang *et al.*, 2017). O seu déficit de carga pode variar entre 0,6 e 1,0 por célula unitária, como resultado de substituições isomórficas nas suas folhas tetraédricas, sendo compensado pela adsorção e retenção de átomos de K⁺ na sua região de intercamada. Este mineral possui uma reflexão basal de aproximadamente 10 Å (podendo variar de 9,8 a 10,2 Å) (Kühnel *et al.*, 2017).

Sepiolite (Mg₄Si₆O₁₅(OH)₂.6H₂O) representa um mineral natural de silicato de magnésio hidratado (Liang *et al.*, 2014). A estrutura da sepiolite é do tipo 2:1, deste modo é constituída por duas folhas de sílica tetraédricas e uma folha octaédrica central com magnésio (Nikolic *et al.*, 2017), formados pela inversão periódica do oxigênio apical da folha tetraédrica, que determina a sua morfologia fibrosa e as suas propriedades (Moraes *et al.*, 2017; Suárez *et al.*, 2016). Este mineral caracteriza-se por uma elevada área superficial, resultante do seu

tamanho de partícula fina e fibrosa, bem como, da presença de microporos e canais na sua estrutura (Burçak e Yalçın, 2018).

A Clorite apresenta a fórmula geral $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$ e possui uma estrutura do tipo 2:1:1, devido ao espaço entre as camadas de clorite ser composto por $(\text{Mg}_2^+, \text{Fe}^{3+}) (\text{OH})_6$, designadas por folhas do tipo brucite, ou seja, duas folhas tetraédricas de sílica e duas folhas trioctaédricas de magnésio (Kotal e Bhowmick, 2015).

Tabela 1.5 - Caracterização físico-química dos principais minerais argilosos (Kotal e Bhowmick, 2015; Moraes *et al.*, 2017; Parada, 2017).

Mineral argiloso	Tipo de camada	Espaçamento basal (Å)	Área superficial (m ² /g)	CTC (meq/100g)	Défice de carga (1/2 cél. Unitária)
Caulinite	1:1	7	5 - 20	3 - 15	<0,01
Esmectite	2:1	10 - 18	10 - 800	80 - 150	0,2 - 0,6
Vermiculite	2:1	14	500 - 700	100 - 150	0,6 - 0,9
Ilite	2:1	10	50 - 200	10 - 40	0,7 - 1,0
Sepiolite	-----	-----	150 - 900	10 - 45 / 5 - 30	variável
Clorite	2:1:1	14	-----	10 - 40	-----

1.3.1.1. Esmectite

A esmectite corresponde a um dos principais grupos de minerais argilosos do tipo 2:1 (Caglar *et al.*, 2018), a sua estrutura, como representada na Figura 1.5, consiste numa folha octaédrica (O) na qual o Al, o Fe e o Mg se encontram octaedricamente coordenados com átomos de oxigénio e grupos hidroxilo, cercada por duas folhas tetraédricas (T), através da partilha de átomos de oxigénio apicais. A estrutura do tipo 2:1 permite várias substituições isomórficas, tanto a nível da folha octaédrica (Mg^{2+}/Fe por Al^{3+}) como na folha tetraédrica (Al^{3+} por Si^{4+}), que são responsáveis pelo seu défice de carga natural (Moraes *et al.*, 2017). O grupo da esmectite divide-se em minerais argilosos dioctaédricos (montmorilonite, beidelite e nontronite) caracterizados pela ocorrência de substituição somente em cerca de dois terços do octaedro e maioritariamente por catiões trivalentes, e os minerais argilosos trioctaédricos (saponite e hectorite) onde ocorre substituição total do alumínio no octaedro principalmente por catiões divalentes (Tamayo *et al.*, 2012).

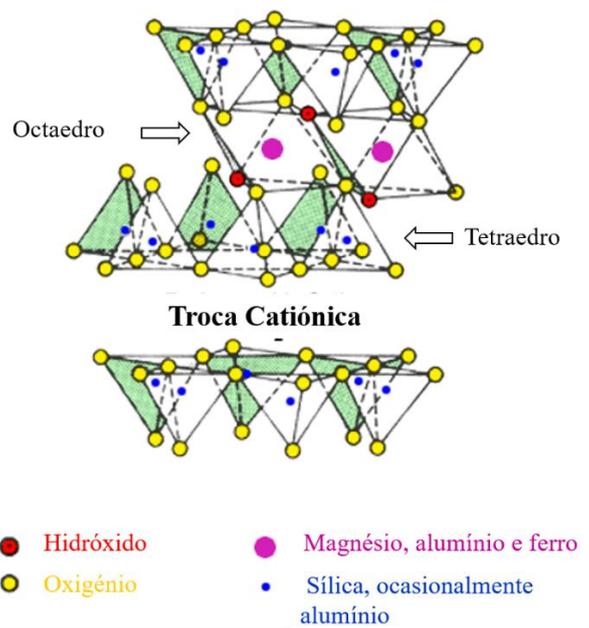


Figura 1.5 - Representação estrutural da esmectite.

A esmectite tem sido alvo de grande interesse, devido às suas características, tais como a estrutura e composição química, défice de carga, grande área superficial, elevada capacidade de expansão e de troca catiónica (Intachai *et al.*, 2017), elevada estabilidade térmica, elevada capacidade de adsorção, baixo custo e fácil acessibilidade (Caglar *et al.*, 2018).

A célula unitária da esmectite caracteriza-se pelos seguintes parâmetros: $a = 5,1 \text{ \AA}$; $b = 8,9 \text{ \AA}$; c varia de acordo com o catião de troca ($12\text{-}15 \text{ \AA}$); $\beta = 99,5^\circ$; $Z = 1$. O parâmetro c (ião de troca) tem elevada importância, uma vez que dele dependem inúmeras propriedades destes minerais. Caso o íon de troca seja o cálcio o espaçamento basal da esmectite cálcica é de aproximadamente 15 \AA , caso seja o sódio, o espaçamento basal da esmectite sódica é de aproximadamente 12 \AA , possuindo maior capacidade de expansão e de viscosidade (Intachai *et al.*, 2017). A esmectite caracteriza-se por uma capacidade de troca catiónica que assume valores que variam entre 80 e 150 meq/100 g (Kotal e Bhowmick, 2015) e por um déficit de carga que varia entre 0,2 e 0,6 por meia unidade de célula (Wang e Peng, 2010).

A esmectite possui carga total negativa, que se divide entre carga permanente e carga variável. A carga permanente é o resultado das substituições isomórficas na folha octaédrica (Me^{2+} para Me^{3+}) e tetraédrica (Me^{3+} para Me^{4+}), o equilíbrio é estabelecido pelos íons de troca, de salientar que quanto maior é o déficit de carga, maior será a quantidade de catiões adsorvida. A carga variável da esmectite é o resultado da presença de grupos de aluminol (AlOH) e silanol (SiOH) (Kaufhold e Dohrmann, 2013).

1.3.1.2. Esmectite pilarizada

O primeiro trabalho sobre pilarização de minerais argilosos consistiu na sua adsorção de compostos orgânicos pela esmectite, contudo os pilares orgânicos e organometálicos utilizados foram decompostos a temperaturas relativamente baixas (as moléculas orgânicas não resistem a temperaturas superiores a $250 \text{ }^\circ\text{C}$), causando o colapso das regiões de intercâmara da argila. Metais como Al, Fe, Zr, Cr, Ti, Ga e Mn, foram utilizados para sintetizar argilas pilarizadas, do mesmo modo, também se utilizaram pilares mistos, como Al/Fe, Al/Ga e Al/Ce/Fe para originar argilas pilarizadas (Bertella e Pergher, 2015).

A pilarização consiste na adsorção pela esmectite de catiões hidróxi-metálicos poliméricos ou oligoméricos para a região da intercâmara, com o intuito de formar pilares que sustentam as camadas, que através do seu aquecimento (calcinação) se tornam estáveis, promovendo uma ligação permanente entre o pilar e as camadas (Klopprogge *et al.*, 2002). Segundo Virkutyte e Varma (2011) a calcinação a elevadas temperaturas assegura que os pilares (que são o resultado da hidrólise de sais ou óxidos metálicos) sofrem hidroxilação e desidratação, formando assim aglomerados estáveis de óxido de metal, que atuam como pilares, que mantêm as camadas de silicato separadas e originam assim, um aumento do espaçamento

basal (Casagrande *et al.*, 2005). Na Figura 1.6 pode observa-se esquematicamente o processo de pilarização da esmectite, através da troca de Ca^{2+} por pilares mistos de Al^{3+} e Cu^{2+} ou Al^{3+} e Fe^{2+} , seguindo-se o aquecimento que torna os pilares rígidos e permanentes. Bertella e Pergher (2015) defendem que não existem regras específicas que resultem numa maximização nas condições de síntese de argilas pilarizadas.

Os catalisadores à base de esmectite pilarizada possuem características em comum com os catalisadores heterogêneos, como a elevada eficiência (mineralização frequentemente completa do poluente orgânico), a fácil separação entre o catalisador e as águas residuais já tratadas (evitando a poluição por iões metálicos secundários), a abundância dos materiais e o custo relativamente baixo na preparação (Herney-Ramirez *et al.*, 2010). Contudo, o processo de pilarização confere aos minerais argilosos novas propriedades, tais como, diminuição do tamanho de partícula, aumento do volume total de poros e da área superficial (Klopprogge *et al.*, 2002; Selvaraj *et al.*, 1996).

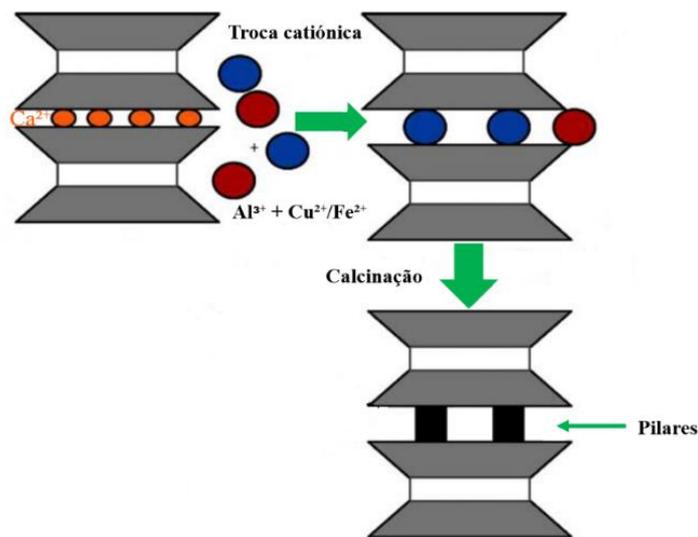


Figura 1.6 - Esmectite pilarizada (adaptado de Velegraki e Mantzavinos (2015)).

1.3.2. Zeólito

Os zeólitos são aluminossilicatos hidratados, caracterizados por possuírem uma estrutura rígida, tridimensional e aberta (comparável a um favo de mel) que resulta dos poros, canais e gaiolas, concebidas pelas estruturas tridimensionais de SiO_4 e AlO_4 , que estão interligadas através da partilha de átomos de oxigénio (Delkash *et al.*, 2015). Possuem muitas aplicações relacionadas com a adsorção, catálise e troca iónica (Tatlier *et al.*, 2018). Existem diferentes formas de zeólitos naturais identificados no mundo, desde formas mais comuns como *clinoptilolite*, *mordenite*, *analcite*, *laumontite*, *phillipsite*, *chabazite* e *stilbite*, a formas mais raras como *offretite*, *paulingite*, *barrerite* e *mazzite* (Wang e Peng, 2010).

A substituição do Si^{4+} (átomo tetravalente) pelo Al^{3+} (átomo trivalente) na estrutura do mineral, gera uma carga líquida negativa, que é compensada pela presença de catiões (geralmente Ca^{2+} , Na^+ , K^+) no sistema poroso (Fechete *et al.*, 2012), podendo estes catiões ser trocados por outros catiões, incluindo metais pesados (Malamis e Katsou, 2013). Delkash *et al.* (2015) afirmam que no decorrer do processo de troca catiónica (no qual os poluentes catiónicos presentes no ambiente substituem os catiões de troca do zeólito) a estrutura do zeólito permanece quase inalterada.

A relação Si/Al influencia a capacidade de adsorção do zeólito, deste modo, um aumento dessa relação leva a uma diminuição da capacidade de adsorção por parte do material (Tatlier *et al.*, 2018).

Os zeólitos são distinguidos através das dimensões do poro, ou seja, caracterizam-se em zeólito de poro pequeno, zeólito de poro médio e zeólito de poro grande. O zeólito de poro pequeno, como o zeólito A, apresenta oito tetraedros de SiO_4 formando um anel de dez membros, com um diâmetro de 0,41 nm. No caso dos zeólitos de poro médio, são formados por um anel de dez membros, com um diâmetro tubular elipsoidal de 0,55*0,56 nm. Por fim, o zeólito de poro grande (Figura 1.7), como o zeólito Y, exhibe doze tetraedros de SiO_4 , originando uma cavidade com um diâmetro de 0,74 nm (Fechete *et al.*, 2012). O tamanho de poro do zeólito representa um parâmetro decisivo na remoção de poluentes, uma vez que os zeólitos com tamanho de poro médio e grande são mais eficazes para aplicação em processos de adsorção e catálise (Delkash *et al.*, 2015).

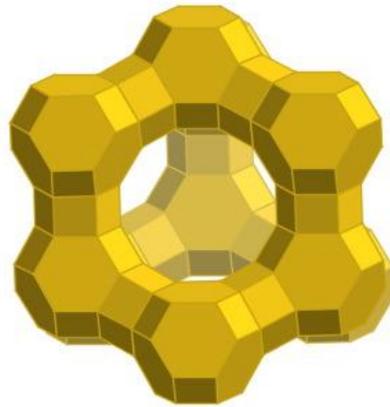


Figura 1.7 - Estrutura de um Zeólito Y (adaptado de Fechete *et al.* (2012))

A aplicação de zeólito no tratamento de águas e águas residuais é uma técnica promissora nos processos de limpeza ambiental (Wang e Peng, 2010). Schoonheydt (2016) considera que os zeólitos podem ser caracterizados como catalisadores ideais.

2. Material e métodos

No presente capítulo são apresentados os reagentes e os procedimentos experimentais utilizados para a execução deste trabalho, realizado no Laboratório de Tecnologias Agroambientais da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

2.1. Efluente vinícola simulado

2.1.1. Preparação

Na realização do presente trabalho experimental utilizou-se como simulação de um efluente vinícola uma solução vínica, obtida a partir de vinho tinto em garrafa. De salientar que o vinho utilizado para este efeito foi “Terras D’Alleu”, do ano 2017, da Adega Cooperativa de Vila Real, Portugal.

A preparação desta solução consistiu inicialmente, na diluição de 1:10 do vinho, ou seja, transferiu-se 50 mL de vinho para um balão volumétrico de 500 mL e perfez-se o restante volume com água destilada. A solução foi colocada em agitação a 600 rpm e aquecido a 90 °C. Ao fim de 8 horas desligou-se o aquecimento e continuou em agitação por mais 16 horas. O objetivo deste processo foi a remoção dos compostos orgânicos voláteis, em particular do etanol. Findo o tempo de agitação, perfez-se com água destilada até à marca dos 500 mL, repondo assim o volume evaporado, colocou-se o efluente numa garrafa de vidro e armazenou-se no frigorífico, não excedendo normalmente os 5 dias.

2.1.2. Parâmetros físico-químicos medidos

2.1.2.1. CBO₅

A Carência Bioquímica de Oxigénio traduz-se na quantidade de oxigénio necessária para oxidar a matéria orgânica, presente numa amostra de água ou água residual, através de um consórcio de microrganismos aeróbios, num período de 5 dias, a uma temperatura de 20°C (Peres, 2009).

Para a determinação dos valores de CBO₅, foi utilizado o método manométrico utilizando um sensor eletrónico de pressão (Oxi-Top) (Peres, 2009).

O valor da CBO_5 é designado em $mg\ O_2/L$, sendo obtido pela diferença entre o oxigênio dissolvido inicial e o oxigênio dissolvido final (após o período de incubação).

2.1.2.2. CQO

A Carência Química de Oxigênio traduz a quantidade equivalente de oxigênio (em mg/L de O_2) consumido, para a oxidação química de matéria orgânica, presente numa água ou água residual, em dióxido de carbono e água). Representa um dos testes mais utilizados na avaliação da carga poluente existente em águas residuais.

A determinação da CQO foi realizada por meio de uma oxidação a quente ($150^\circ C$) utilizando o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) como oxidante, em meio ácido (com H_2SO_4), na presença de um catalisador (sulfato de prata) e sulfato de mercúrio, para anular a interferência de íons cloreto presentes na amostra. O método utilizado é conhecido como o método do refluxo fechado (Peres, 2009):

- Recolheram-se 2 mL da amostra do efluente vinícola em estudo e adicionou-se a tubos previamente preparados;
- Colocaram-se os tubos no termoreactor a $150\ ^\circ C$ durante 2 horas. Após arrefecimento foi lida a absorvância no espectrofotómetro DR/2400 da Hach, com comprimento de onda de 600 nm.

O valor da CQO foi obtido a partir da inserção do valor da absorvância na reta de calibração previamente preparada. A reta de calibração obtida neste trabalho ($R^2 = 0,997$), onde y representa a absorvância e x o valor de CQO:

$$y = 0,000331x + 0,004382 \quad (2.1)$$

2.1.2.3. COT

O Carbono Orgânico Total avalia o teor de carbono dos compostos orgânicos presentes num determinado efluente. A análise de COT será a mais adequada para determinar o teor de matéria orgânica, uma vez que tem em consideração todos os seus diferentes estados de oxidação. Além disso, a análise de COT fornece uma avaliação mais precisa do total de compostos orgânicos presentes numa amostra de água/água residual, em comparação com a CQO ou CBO, sem produzir qualquer resíduo analítico tóxico (Bustillo-Lecompte *et al.*, 2014).

Para o estudo do COT neste trabalho utilizou-se um equipamento (Figura 2.1) da marca *Shimadzu*, modelo TOC-L CSH, em que as amostras aquosas são cataliticamente oxidadas a CO_2 a uma temperatura de 680°C . O CO_2 é transportado por uma corrente de ar até ao detetor IV para determinação da sua concentração, obtendo-se o Carbono Total (CT). Posteriormente, a amostra é novamente injetada, sendo acidificada com ácido fosfórico (H_3PO_4), convertendo os carbonatos e bicarbonatos em CO_2 , que é novamente quantificado, obtendo-se o Carbono Inorgânico (CI). A concentração do COT é obtida pela diferença de valores entre os valores de CT e de CI, expressa em mg C/L.



Figura 2.1 - Equipamento utilizado para determinação de COT.

2.1.2.4. Polifenóis totais

A quantificação dos polifenóis totais foi realizada através do método de Folin-Ciocalteu, adaptado de Singleton e Rossi (1965). Este método é baseado na formação de complexos de cor azul, aquando da redução dos ácidos fosfomolibdico e fosfotungsténico na presença de compostos fenólicos.

Com o intuito de determinar a presença de polifenóis totais realizaram-se os passos seguintes:

- Colocou-se 1 mL da amostra do efluente vinícola em frascos de vidro, juntamente com 5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu (diluído 1:10). Agitou-se até obter uma mistura homogénea.

- Adicionaram-se 4 mL da solução de NaCO_3 e agitou-se novamente. Colocaram-se os frascos no escuro durante 2 horas;
- Após reação leu-se a absorvância no espectrofotómetro DR/2400 da Hach, a um comprimento de onda de 765 nm.

O valor de polifenóis totais foi calculado através da inserção da absorvância na reta de calibração, e expressa-se em mg ácido gálico/L. A reta de calibração obtida neste trabalho ($R^2 = 0,998$), onde y representa a absorvância e x a concentração de polifenóis foi:

$$y = 0,013680x + 0,033700 \quad (2.2)$$

2.2. Catalisadores heterogéneos

2.2.1. Preparação dos catalisadores à base de esmectite

a) Recolha e extração da fração argilosa pura

A rocha bentonítica utilizada neste trabalho foi recolhida em Benavila, concelho de Avis, distrito de Portalegre, mais especificamente, como mostra a Figura 2.2, nas encostas que ladeiam a Estrada Nacional 370.



Figura 2.2 – Localização de rochas bentoníticas em Benavila, distrito de Portalegre.

De um modo mais específico a esmectite cálcica utilizada obteve-se através da extração da fração < 2 µm da rocha bentonítica recolhida, sendo que a sua formação original encontra-se associada ao processo de alteração dos Granodioritos de Benavila.

Para a obtenção da fração <2 µm do mineral argiloso, esmectite, recorreu-se a um processo de sedimentação, tendo por base a Lei de Stokes. Esta lei estabelece a relação entre o tempo de sedimentação (t) e o raio da partícula esférica (r), aumentando o raio da partícula ($r + \Delta r$) por adsorção de um fluido (Cornell e Hoveling, 1998). O cálculo do tempo necessário para a sedimentação das partículas com dimensão superior a 2 µm é efetuado através da equação (2.4):

$$t = \frac{18\eta h}{gd^2(\rho_p - \rho_w)} \quad (2.4)$$

onde t corresponde ao tempo de sedimentação (s), η corresponde à viscosidade dinâmica da água (próxima de 1 a 20°C), h corresponde à altura da coluna de água (0,50 m), g é a constante de aceleração gravítica (9,81 m/s²), d é o diâmetro esférico equivalente (2,0x10⁻⁶ m), ρ_p e ρ_w são a densidade das partículas (a densidade da esmectite é 2,6 kg/m³) e a densidade da água, respetivamente (Cornell e Hoveling, 1998).

Considerando a altura da coluna de água 70 cm e o diâmetro de partícula de 2,0x10⁻⁶ m, o tempo de sedimentação calculado corresponde a aproximadamente 55 horas (Figura 2.3).

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

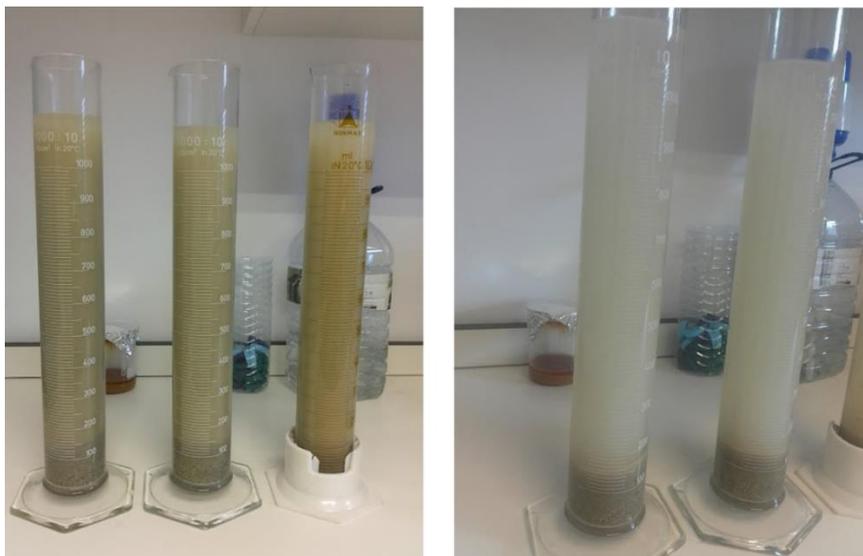


Figura 2.3 - Processo de sedimentação para extração de partículas de esmectite $< 2 \mu\text{m}$ (inicialmente e após as 55 horas).

Após o tempo de sedimentação e com o auxílio de uma mangueira preenchida com água destilada, retirou-se a porção de líquido que continha as partículas menores que $< 2 \mu\text{m}$ para dois gobelés.

De seguida, transferiu-se 40 mL de líquido para seis tubos de Falcon com capacidade para 50 mL e procedeu-se à sua centrifugação, a 2500 rpm e durante 15 minutos, através da centrifugadora Universal 16. Após centrifugação a fração líquida foi descartada e novamente adicionado mais líquido. Depois de várias repetições deste procedimento, a fração sólida que ficou retida no fundo dos tubos de Falcon foi retirada para uma placa de Petri e secou na estufa a 70°C , durante aproximadamente 48 horas. Depois de seca, a esmectite, foi moída num almofariz. Foram extraídas aproximadamente 85,00 g de esmectite.

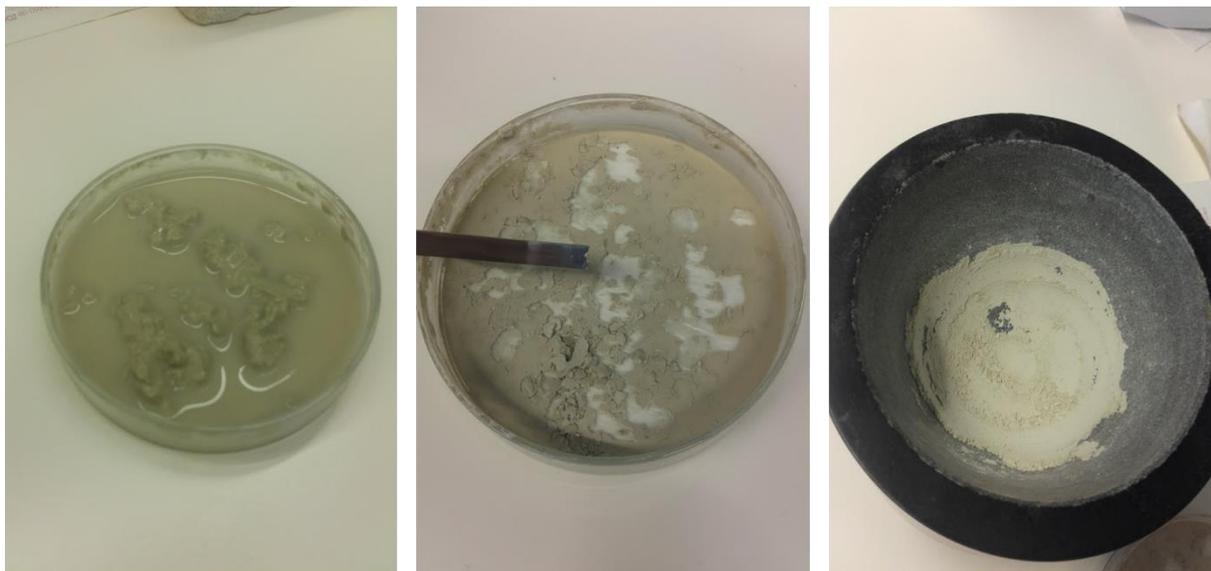


Figura 2.4 - Fração sólida obtida pela centrifugação (SMT e H₂O); esmectite após secagem na estufa; aspeto final da esmectite utilizada no trabalho.

2.2.1.1. Fe-SMT

Reagentes:

- Sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄·7H₂O), M = 278,05 g/mol
- Mineral argiloso: esmectite

Preparou-se uma solução de sulfato de ferro heptahidratado 0,5 M, através da adição de 69,51 g de FeSO₄·7H₂O a 500 mL de água destilada e agitou-se. Pesou-se 30,00 g de esmectite e adicionou-se à solução anterior, permanecendo em agitação durante 48 horas, de modo a proporcionar a saturação da esmectite com Fe²⁺.

Posteriormente procedeu-se à centrifugação e lavagem da suspensão de esmectite até a condutividade da solução em contacto com o mineral argiloso ter sido inferior a 100 µS. Efetuou-se a secagem durante 48 horas na estufa a 70°C e obteve-se o catalisador designado de Fe-SMT.

2.2.1.2. Cu-SMT

Reagentes:

- Cloreto de cobre II dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), $M = 170,48 \text{ g/mol}$
- Mineral argiloso: esmectite

Preparou-se uma solução de cloreto de cobre dihidratado a 0,1 M, através da adição de 8,52 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 500 mL de água destilada e agitou-se. Pesou-se 20,00 g de esmectite e adicionou-se à solução anterior, permanecendo em agitação durante 48 horas, de modo a proporcionar a saturação da esmectite por Cu^{2+} .

Efetuuou-se a centrifugação e lavagem da suspensão de esmectite até a condutividade da solução em contacto com o mineral argiloso ter sido inferior a 100 μS . Procedeu-se à secagem durante 48 horas na estufa a 70 °C e obteve-se o catalisador designado por Cu-SMT.

2.2.1.3. Al-Fe-SMT pil.

Reagentes:

- Hidróxido de sódio (NaOH), $M = 40,00 \text{ g/mol}$
- Cloreto de ferro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $M = 270,30 \text{ g/mol}$
- Cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $M = 241,43 \text{ g/mol}$
- Mineral argiloso: esmectite

A uma solução de NaOH 0,2 M, adicionou-se lentamente e em constante agitação, uma mistura de AlCl_3 0,1 M e FeCl_3 0,1 M. As quantidades medidas, nomeadamente 3,2 g de NaOH em 300 mL, 7,24 g de AlCl_3 e 0,57 de FeCl_3 em 335 mL, respeitaram as razões $\text{OH}/\text{Al} = 2$ e $\text{Fe}/(\text{Al}+\text{Fe}) = 0,1$. Utilizou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 M para corrigir o pH para um valor aproximado de 4,90. Agitou-se a solução a 600 rpm com aquecimento a 90 °C durante 3 horas e com temperatura ambiente por mais 2 horas. Preparou-se a suspensão de esmectite (S:L=20 g/L) através da adição de 4,00 g a 200 mL de água destilada e procedeu-se à correção do pH para 4,83. Adicionou-se lentamente a suspensão aquosa de esmectite à solução catiónica, corrigiu-se o pH para aproximadamente 4,77, permanecendo em agitação durante 12 horas. Procedeu-se à centrifugação e lavagem da suspensão argilosa com água destilada até a condutividade da solução em contacto com o mineral argiloso ter sido inferior a 100 μS . Secou-se na estufa a 70 °C, por aproximadamente 48 horas, esmagou-se com um almofariz e calcinou-

se a uma temperatura de 400 °C durante 2 horas, tendo-se obtido assim, o catalisador Al-Fe-SMT pil. (0,1).

Para a preparação do catalisador Al-Fe-SMT pil. (0,5) realizou-se exatamente o mesmo procedimento experimental, alterando a razão molar para $Fe/(Al+Fe) = 0,5$.

2.2.1.4. Al-Cu-SMT pil.

Reagentes:

- Hidróxido de sódio (NaOH), M = 40,00 g/mol
- Cloreto de cobre II dihidratado ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$), M = 170,48 g/mol
- Cloreto de alumínio ($AlCl_3$), M = 241,43 g/mol
- Mineral argiloso: esmectite

A uma solução de NaOH 0,2 M, adicionou-se lentamente e em constante agitação, uma mistura de $AlCl_3$ 0,1 M e $CuCl_2$ 0,1 M. As quantidades medidas, nomeadamente 2,4 g de NaOH em 300 mL, 7,24 g de $AlCl_3$ e 0,35 g de $CuCl_2$ respeitaram as razões $OH/Al = 2$ e $Cu/(Al+Cu) = 0,1$. Utilizou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1 M para corrigir o pH para um valor aproximado de 4,53. Agitou-se a solução a 600 rpm com aquecimento a 90 °C durante 3 horas e com temperatura ambiente por mais 2 horas. Preparou-se a suspensão de esmectite (S:L=20 g/L) através da adição de 4,00 g a 200 mL de água destilada e procedeu-se à correção do pH para 4,83. Adicionou-se lentamente a suspensão aquosa de esmectite à solução catiónica, corrigiu-se o pH para aproximadamente 4,62, permanecendo em agitação durante 12 horas. Procedeu-se à centrifugação e lavagem da suspensão argilosa com água destilada até a condutividade da solução em contacto com o mineral argiloso ter sido inferior a 100 μS . Secou-se na estufa a 70 °C, por aproximadamente 48 horas, esmagou-se com um almofariz e calcinou-se a uma temperatura de 400 °C durante 2 horas, tendo-se obtido assim, o catalisador Al-Cu-SMT pil. (0,1).

2.2.2. Preparação catalisador de zeólito

O zeólito natural mais abundante, a clinoptilolite possui uma capacidade de adsorção ideal, bem como propriedades de troca iônica perfeitas para muitos cátions. A principal característica da clinoptilolite é a sua estrutura, com muitos canais e cavidades que resultam em elevada área superficial tornando-a num importante material adsorvente. Mas possui outras características importantes, como a sua natureza não tóxica, o baixo custo, a sua abundância e aceitabilidade ambiental. Todas estas propriedades fizeram com que a clinoptilolite ganhasse interesse para ser desenvolvida como um material adsorvente (Zhou *et al.*, 2018).

O zeólito clinoptilolite utilizado para preparação do catalisador foi distribuído pelo laboratório alemão *Heiltropfen*. De acordo com o rótulo, o frasco continha clinoptilolite de tamanho $< 20 \mu\text{m}$ que foi submetida a um processo de ativação, com o intuito de melhorar as suas capacidades catalíticas.

2.2.2.1. Fe-ZEO

Reagentes:

- Sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), $M = 151,91 \text{ g/mol}$
- Zeólito: clinoptilolite

Preparou-se uma solução de sulfato de ferro heptahidratado 0,1 M, através da adição de 69,51 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 500 mL de água destilada e agitou-se. Pesou-se 10,00 g de zeólito e adicionou-se a 1 L de água destilada, agitou-se e procedeu-se à adição da solução de sulfato de ferro, permanecendo em agitação durante 48 horas, de modo a proporcionar a saturação do zeólito com Fe^{2+} .

Posteriormente procedeu-se à centrifugação e lavagem da suspensão de zeólito até a condutividade da solução em contacto com o zeólito ter sido inferior a $100 \mu\text{S}$. Efetuou-se a secagem durante 48 horas na estufa a 70°C e obteve-se o catalisador designado de Fe-ZEO.

2.2.3. Técnicas de caracterização dos catalisadores

Neste subcapítulo são apresentados e descritos os princípios básicos das técnicas utilizadas para caracterização dos catalisadores preparados. As técnicas utilizadas foram: espectroscopia de absorção de infravermelho por transformação de Fourier (FTIR), a microscopia eletrônica de varrimento (MEV), a difração de raio-X (DRX) e o método BET para a determinação das propriedades estruturais dos catalisadores.

2.2.3.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica vibracional utilizada para a caracterização química do material no nível molecular, mais conhecida por FTIR (em inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) (Petit e Puskar, 2018). Segundo Madejová (2003) a espectroscopia de absorção de infravermelho tem sido um método frequentemente utilizado para investigar a estrutura, a ligação e as propriedades químicas de minerais argilosos. Cada amostra possui um espectro de FTIR, que vai funcionar como uma espécie de “impressão digital espectral” que é originada quando a amostra é atravessada pela radiação de infravermelhos, visto parte dessa radiação sofrer absorção e outra parte ser transmitida. Diferentes estruturas químicas geram diferentes espectros de FTIR, o que permite a identificação da amostra através da sua estrutura química (Petit e Puskar, 2018).

Esta técnica consiste no estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. O estudo dos níveis de energia de átomos e moléculas é o seu principal objetivo. As transações vibracionais ocorrem na região do infravermelho. O espectro eletromagnético de infravermelho pode ser dividido em três regiões principais: infravermelho próximo (região de harmônicos) de 0,8 a 2,5 μm ($12\ 500$ a $4000\ \text{cm}^{-1}$); infravermelho médio (região de vibração-rotação) de 2,5 a 50 μm (4000 a $200\ \text{cm}^{-1}$) e por fim infravermelho remoto (região de rotação) de 50 a 1.000 μm (200 a $10\ \text{cm}^{-1}$). A região com principal interesse para fins analíticos situa-se entre 2,5 e 25 μm .

As ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem aos níveis vibracionais da molécula. Os espectros de infravermelhos são produzidos por diferentes modos de vibração e de rotação da molécula.

Na maioria dos modos normais de vibração de uma molécula, os principais intervenientes da vibração serão dois átomos juntos por uma ligação química. Estas vibrações têm frequências que dependem das massas dos átomos que vibram, bem como da constante de

força da ligação entre eles. As frequências são também afetadas, ainda que ligeiramente, por outros átomos ligados aos dois átomos vibrantes.

A variação periódica de dipolos elétricos na molécula, durante as vibrações, origina o mecanismo que está associado à excitação vibracional. A transferência de energia ocorre pela interação destes dipolos oscilatórios com o campo elétrico oscilatório da radiação de infravermelho, desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma. Somente nestas condições o campo elétrico alternante de radiação incidente interage com a molécula originando os espectros observáveis. É importante salientar a existência de moléculas diatómicas homonucleares (exemplo o O_2 e H_2) que não produzem espectro, porque não existe diferença nos níveis de energia dos átomos constituintes, no caso das heteronucleares ocorre produção de espectros de absorção vibracional.

O espectro não está somente relacionado com os níveis de energia, como também com os tipos de vibrações presentes no complexo aquando da sua interação com a radiação. Assim sendo, existem diferentes tipos de vibrações, que podem ser classificadas basicamente em dois tipos, as vibrações de deformação axial e deformação angular. Podem ambas ser simétricas ou assimétricas, sendo que as vibrações angulares podem ainda ser classificadas como no plano ou fora do plano. As deformações axiais (ou estiramento) consistem em oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, enquanto as deformações angulares envolvem mudanças de ângulos entre as ligações ou, como no tipo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e o plano de referência. Na Figura 2.5 podemos observar um esquema representativo dos diversos tipos de vibrações moleculares.

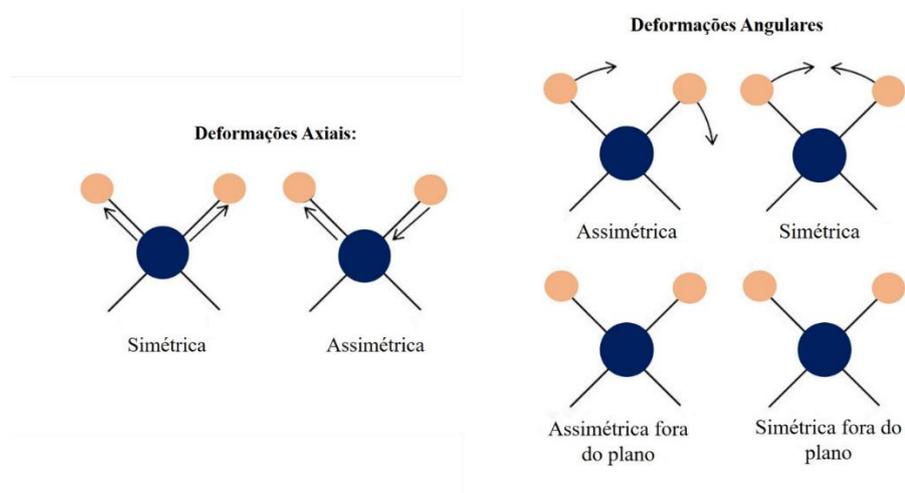


Figura 2.5 - Diferentes tipos de vibrações: deformações axiais e deformações angulares.

Os resultados de infravermelho foram obtidos utilizando pastilhas de KBr, que foram inicialmente preparadas através da mistura 1,00 mg de amostra (esmectite ou catalisador) com 200 mg de KBr. A mistura em pó, foi então inserida num molde e prensada a 10 ton/cm² até se obter uma pastilha transparente. A amostra foi posteriormente analisada com um espectrofotómetro Research Series da UNICAM e os espectros de infravermelho no modo de transmissão, foram registados no intervalo de frequência de 4000-400 cm⁻¹.

2.2.3.2. Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)

O que distingue o MEV de um microscópio óptico é a utilização de um feixe de electrões em vez de um feixe de luz visível. O microscópio electrónico de varrimento consegue obter imagens com elevada ampliação, até 100 000x (Al-Obaidi, 2015). Este método consiste na utilização de um feixe de electrões (primários) que incide na superfície da amostra e fazem o seu varrimento, como consequência da interação com o material ocorre a emissão de electrões (secundários, retro difundidos e raio-X). Com este método podemos obter dois tipos de imagem, nomeadamente a produzida pelos electrões secundários e a produzida pelos electrões retro-difundidos:

- Produzida pelos electrões secundários - os electrões são ejetados direccionalmente constante à topografia da amostra. A intensidade dessa emissão vai depender da natureza química da amostra. Os materiais, que possuem electrões mais frequentemente ligados emitem melhor que as substâncias em que os electrões se ligam mais firmemente aos átomos. Visto o detetor se encontrar num dos lados da câmara de observação, a intensidade do sinal recolhido é maior para os pontos das superfícies viradas para este, daí ser um método ideal para o estudo da topografia das superfícies;

- Produzida por electrões retro-difundidos - a imagem é obtida através dos electrões que são desviados da trajetória, de modo a libertarem-se da amostra e reentrarem no vácuo da câmara de absorção. Trata-se de electrões que penetram na amostra a maior profundidade e que são deflectidos mais intensamente nas regiões de maior densidade de massa. Portanto a intensidade do sinal reflete não apenas a topografia da mostra como também a sua composição química.

Sendo que somente se pretende estudar a superfície das amostras, o feixe de electrões não necessita de as atravessar não representando assim, a espessura, um problema. Caso se pretenda observar o interior da amostra a solução é simples, basta cortar ou fraturar a amostra.

As amostras necessitam de ser fixadas e secas para poderem ser observadas a vácuo. Caso não fossem observadas a vácuo, o feixe de elétrons não iria somente interagir com a amostra, como também com as partículas presentes no ar da câmara, alterando assim os resultados.

A utilização associada entre a microscopia eletrônica de varrimento (MEV) e a espectroscopia de raio-X de energia dispersiva (EDS), resulta numa técnica designada de MEV-EDS. Esta técnica permite efetuar de um modo rápido e eficaz a caracterização química das superfícies observadas. Ou seja, enquanto o SEM permite obter imagens das amostras a analisar, o sistema EDS permite determinar a composição química de amostras de tamanhos muito reduzidos.

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varrimento (SEM/ESEM FEI QUANTA - 400). A composição química da esmectite natural e do zeólito natural, bem como, dos diferentes catalisadores foi obtida utilizando a espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS). Estas análises foram realizadas na Unidade de Microscopia Eletrônica da UTAD.

2.2.3.3. Difração de Raio-X

O método de difração de raio-X (DRX) é uma técnica não destrutiva, que permite a identificação da estrutura cristalina dos materiais (Fernea *et al.*, 2018), de salientar que este método não consegue detetar os compostos amorfos ou mal cristalizados (Nowak *et al.*, 2018). Esta técnica permite medir o espaçamento médio entre camadas ou linhas de átomos, determinar a orientação de um único cristal ou grão e obter a estrutura cristalina de um material desconhecido (Nowak *et al.*, 2018). A determinação da estrutura interna de cada espécie cristalina ocorre através da propagação de radiações eletromagnéticas. A capacidade de se propagarem em linha reta no vácuo e a possibilidade de se refletirem, refratarem e difratarem, correspondem às propriedades possuídas por todas as radiações eletromagnéticas. A difração realizada por um cristal, quando nele incide radiação eletromagnética, ocorre de modo descontínuo, segundo direções bem definidas, de acordo com as distâncias reticulares do cristal e do comprimento de onda da radiação usada.

Uma rede cristalina corresponde a uma distribuição regular tridimensional de átomos no espaço, dispostos numa série de planos paralelos entre si, separados por uma distância d , que varia mediante a estrutura de cada mineral. Cada mineral possui planos com diferentes

orientações, cada um, com uma distância d bem definida. As redes cristalinas atuam como redes de difração dos raios-X, porque os comprimentos de onda (λ) dos raios-X são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas. Como cada espécie mineral possui uma estrutura cristalina específica, então, cada espécie mineral apresenta um modelo de difração característico, quando bombardeada por um feixe de raios-X com determinado comprimento de onda, dependendo da natureza do tubo de raios-X usado (cobre, ferro, tungstênio, molibdênio, cobalto, etc). De salientar que a cristalinidade da amostra está diretamente associada à largura dos picos, uma vez que, quanto menor for a sua cristalinidade, maior será o alargamento dos picos de difração (Pereira, 2015).

O ângulo de difração, produzido entre o feixe difratado e o feixe transmitido e que é normalmente medido experimentalmente, assume sempre a forma 2θ . Assumindo que um feixe perfeitamente paralelo e monocromático (com comprimento de onda definido, λ), incide com um determinado ângulo num cristal, sendo θ correspondente ao ângulo medido entre o feixe incidente e um plano particular do cristal, define-se feixe difratado como sendo um grande número de raios difratados, que se reforçam mutuamente uns aos outros.

A equação de Bragg permite a transformação dos ângulos 2θ em valores de d , e expressa a geometria do efeito da difração ou difusão dos raios X numa estrutura cristalina:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (=\) \quad d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.5)$$

onde, d_{hkl} representa a equidistância entre planos atômicos da mesma natureza, por isso, pertencentes a uma mesma família de planos com índices gerais (hkl); θ é o ângulo formado entre os raios do feixe incidente e os planos atômicos (hkl) refletores do cristal; n é a ordem dos feixes de raios-X difratados; λ representa o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente, que é o mesmo do feixe de raios-X difratado.

A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente é da mesma ordem de grandeza da distância entre os centros de dispersão, e uma vez que o **sen** θ nunca excede a unidade, podemos escrever:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \leq 1 \quad (2.6)$$

Assim, $n\lambda$ terá que ser inferior a $2d$. Para a difração, o valor mínimo de n é 1 ($n = 0$ corresponderia à difração do feixe segundo a direção do feixe transmitido) logo, a condição de difração para qualquer ângulo observável 2θ é:

$$\lambda \leq 2d \quad (2.7)$$

No caso da caracterização das argilas são usados ângulos $2\theta < 10^\circ$ de modo a serem obtidas informações do seu espaçamento basal e das alterações estruturais, caso haja deformação de alguns picos ou aparecimento/desaparecimento de novos que não sejam derivados da funcionalização (Pereira, 2015).

A caracterização estrutural dos catalisadores por difração de raios-X (DRX) foi realizada usando o equipamento Siemens D500, equipado com uma radiação CuK_α e uma velocidade de varrimento de $1^\circ 2\theta/\text{min}$, na gama $2-50^\circ 2\theta$. As amostras colocadas nas lâminas de vidro foram submetidas a um varrimento de raios-X em condições de ar seco. Esta caracterização foi realizada na Unidade de Microscopia Eletrônica.

2.2.3.4. Espectroscopia de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica representa uma das técnicas mais utilizadas para fins analíticos. Usada para determinar quantitativamente e qualitativamente a presença de metais, pode ser aplicada usando três métodos diferentes para a atomização: a chama, a câmara de grafite, a geração de hidrocarbonetos e o vapor frio. As principais vantagens destes métodos são: a elevada sensibilidade para gamas de concentração na ordem dos ppm (partes por milhão) e ppb (partes por bilhão); a rapidez na obtenção dos resultados e os custos serem relativamente moderados (Ferreira *et al.*, 2018).

Estes métodos consistem em determinar a presença e respectiva concentração de um determinado metal, presente numa dada amostra, através da aplicação de radiação ultravioleta. Sendo que a radiação só pode ser aplicada se as amostras a analisar se encontrarem no estado gasoso, onde os átomos ou iões se encontram bem separados uns dos outros. Consequentemente, o primeiro passo da espectroscopia atômica é a atomização, ou seja, o processo no qual a amostra é volatilizada e decomposta de forma a produzir um gás composto por átomos (Lowe e Sullivan, 1999).

O átomo é constituído por um núcleo rodeado de eletrões, sendo que cada elemento possui um número específico de eletrões, bem como uma estrutura orbital específica. Os eletrões ocupam as orbitais de uma forma ordenada e previsível. Quando determinada quantidade de energia é transmitida ao átomo, ela será absorvida por ele, o que resulta num salto quântico, ou seja, ele passa do seu estado fundamental (configuração eletrónica mais

estável) para níveis superiores (estado excitado). Devido à instabilidade desta configuração, o átomo regressa ao seu estado fundamental, devolvendo a energia recebida para o meio na forma de feixe luminoso, que por sua vez, entra na nuvem da amostra e a absorção do feixe luminoso na nuvem da amostra é monitorizado pelo espectrómetro através da nuvem da amostra (Ferreira *et al.*, 2018).

O comprimento de onda da radiação emitida está diretamente relacionado com a transição eletrônica que ocorreu. Como cada elemento tem uma estrutura eletrônica única, o comprimento de onda da radiação emitida é específico de cada elemento. Através dos comprimentos de onda da radiação emitida é possível identificar qualitativamente o elemento. Por sua vez, medindo a quantidade de radiação absorvida, após atravessar uma nuvem de átomos, torna-se possível determinar quantitativamente o elemento presente na amostra (Lowe e Sullivan, 1999).

Para este método é necessário a utilização de lâmpadas luminosas, em forma de um tubo de vidro espesso, que contém Néon ou Árgon e o elemento de interesse que se estiver a analisar.

2.2.3.4.1. Determinação da concentração de ferro/cobre lixiviado

As amostras retiradas de cada ensaio do processo de foto-Fenton para medição de COT, foram igualmente utilizadas para quantificar a lixiviação produzida pelos catalisadores. Assim sendo, as amostras foram retiradas do aparelho de medição do COT, diluídas somente quando necessário, e como geralmente eram acumuladas amostras de várias experiências, armazenadas no frigorífico, no máximo por 5 dias.

A análise à concentração dos metais, ferro e cobre, presentes nas amostras foi realizada utilizando o equipamento *Termo Scientific*, modelo iCE 3000 SERIES que utiliza o método de absorção atômica à chama. Colocou-se inicialmente no aparelho a respetiva lâmpada, ferro ou cobre. Procedeu-se à leitura dos padrões (ferro 0, 0,50, 1,00, 2,00, 3,00, 4,00, 5,00 ppm; cobre 0, 1,00, 2,00, 3,00, 4,00, 5,00 ppm) de modo a obter-se a reta de calibração. Efetuou-se a leitura das amostras, caso as absorvâncias medidas tivessem fora da reta-padrão, era necessário diluir novamente. Através do programa Excel, calculou-se a equação da reta de calibração (2.8), onde **m** e **b** representam valores dados pela reta, **y** o valor da absorvância medido e a ser substituído na equação e o **x** a concentração de ferro e cobre lixiviados que se expressa em mg/L Fe ou mg/L Cu, respetivamente. Ao longo do trabalho foram obtidas várias retas de calibração para as amostras analisadas.

$$y = mx + b \quad (2.8)$$

2.2.3.5. Estudo das propriedades estruturais dos catalisadores através do Método BET

É um método de extrema importância e frequentemente utilizado para a determinação das propriedades estruturais dos materiais. A designação advém dos nomes dos cientistas que desenvolveram o método, nomeadamente Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller, em 1938.

Os parâmetros estruturais dos diferentes catalisadores foram obtidos através de isotérmicas de adsorção de Azoto (N_2) utilizando o *Micromeritics* ASAP 2020. A área superficial específica e o volume de poros foram determinados pela adsorção de N_2 a 77 K. Antes da adsorção, as amostras foram desgaseificadas a 150 °C, até 10^{-4} Torr. Os valores da área superficial específica (ABET) foram determinados aplicando a regra de Gurevitsch a uma pressão relativa $p/p_0=0,30$ e de acordo com o método de Brunauer, Emmet, Teller (BET), através da análise das isotérmicas de adsorção de azoto, enquanto a determinação do volume de poros foi efetuada de acordo com o modelo de Barrett, Joyner, Halenda (modelo BJH).

2.3. Processo foto-Fenton heterogêneo

No processo foto-Fenton utilizou-se um volume total de efluente vinícola a ser tratado de 500 mL. Retirou-se a amostra inicial do ensaio, aproximadamente 20,00 mL, para se efetuar a medição de COT. Considerou-se o valor médio de COT, 250 mg C/L, como o ponto de partida em todas os ensaios. Adicionou-se o catalisador ao efluente vinícola e efetuou-se o ajuste de pH, através da solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 1 M) e/ou da solução de hidróxido de sódio (NaOH 1 M). Deitou-se o efluente contendo o catalisador no reator. O reator utilizado neste trabalho consistiu numa espécie de garrafa de vidro, forrada com papel de alumínio, em que na parte superior se situava o encaixe para a lâmpada de mercúrio de baixa pressão (TNN 15/32) com uma potência de 15 W (795.8 W/m^2) e emissão de radiação UV-C (maioritariamente 254 nm). Colocou-se o reator sob uma placa de agitação, esquema representativo na Figura 2.6. O início da reação ocorria aquando da adição de H_2O_2 a 30% p/v, fornecido por *AnalaR*

Normapur. Retiraram-se as amostras de acordo com os tempos 0, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos, e colocaram-se em tubos Falcon, que foram centrifugados durante 5 minutos a 2500 rpm. Estas amostras foram filtradas e colocadas nos tubos para leitura de COT.

Os ensaios foram realizados com a variação de diferentes parâmetros operacionais, nomeadamente, concentração inicial de H_2O_2 (29,38 mM; 58,76 mM; 97,94 mM), massa de catalisador (0,75 g, 1,50 g e 3,00 g) e pH inicial (3,00 – 7,00). Foram ainda realizados vários ensaios para obter os brancos: efluente e lâmpada; efluente, lâmpada e H_2O_2 (29,38 mM; 58,76 mM; 97,94 mM); efluente, lâmpada e mineral aluminossilicato (1,50 g de Ca-SMT; 1,50 g de ZEO).

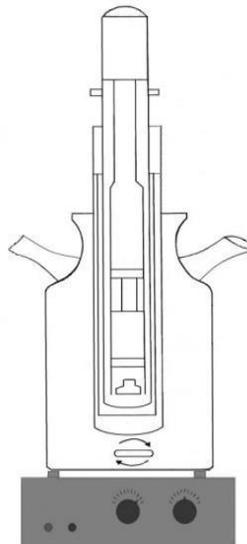


Figura 2.6 - Esquema do reator e da lâmpada de mercúrio de baixa pressão (UV-C: 254 nm) utilizados no processo de oxidação fotocatalítica.

3. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados e respectiva discussão, associados à preparação e utilização de diferentes catalisadores heterogêneos à base de esmectite e zeólito, em processos de oxidação fotocatalítica, no tratamento de efluentes vinícolas.

3.1. Caracterização do efluente vinícola simulado

O efluente vinícola simulado foi caracterizado através da determinação de diferentes parâmetros físico-químicos, incluindo CBO₅, CQO, COT, polifenóis totais e pH. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 3.1.

Através dos resultados obtidos, constatamos que os valores se encontram acima dos valores limite de descarga impostos pela legislação. Por exemplo, o valor da CQO é aproximadamente 4,56 vezes superior ao valor imposto pelo DL 236/98, o que demonstra a importância e necessidade de um tratamento adequado para a sua descarga no meio ambiente.

Para a realização do presente trabalho o parâmetro COT foi o selecionado para avaliar a eficiência dos diferentes processos de fotocatalise, no tratamento do efluente vinícola.

Tabela 3.1 - Caracterização do efluente vinícola.

Parâmetro	Valor
pH	3,80
CQO	684 mg O ₂ /L
CBO ₅	314 mg O ₂ /L
COT	250 mg C/L
Polifenóis Totais	30,7 mg ácido gálico/L

3.2. Ensaio preliminares

Antes de se proceder aos ensaios fotocatalíticos, realizaram-se experiências preliminares onde foram testados diferentes catalisadores em condições experimentais idênticas, nomeadamente, volume de efluente de 500 mL, valor COT inicial de 250 mg C/L, 1,50 g de massa de catalisador, pH inicial de aproximadamente 3,00 e concentração de H₂O₂ de 97,94 mg/L (5,00 mL H₂O₂, 30% (p/v)). Deste modo, a análise das percentagens de COT removidas (Figura 3.1) e das concentrações de ferro e cobre lixiviados (Tabela 3.2), permitiu concluir quais os catalisadores que revelaram maior eficiência, ou seja, os catalisadores que revelaram maior capacidade de remoção COT e menores concentrações de metal lixiviado, e que oferecem as melhores condições para serem submetidos aos processos de tratamento posteriores.

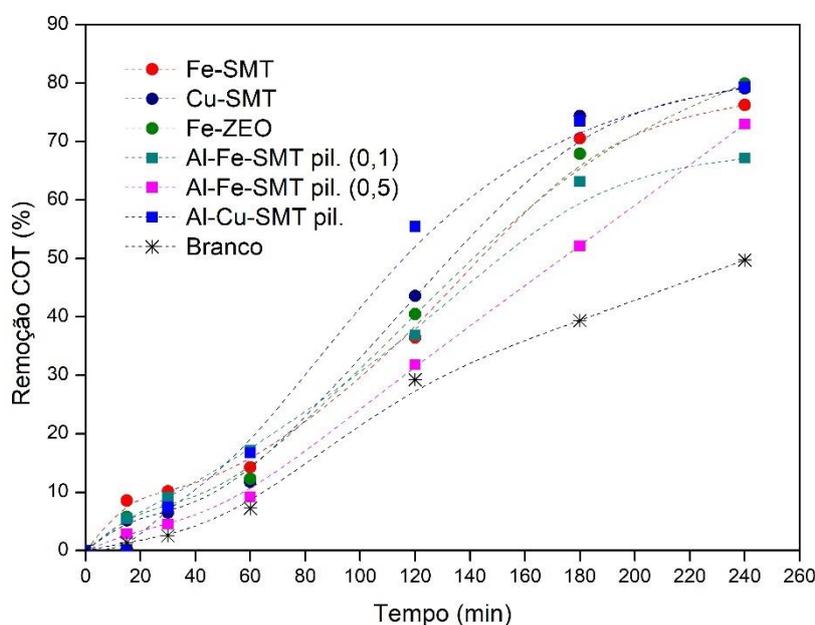


Figura 3.1 – Evolução do processo de degradação de matéria orgânica ao longo do tempo (ensaio preliminar). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; massa de catalisador = 1,50 g; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$; Branco = efluente + UV-C (254 nm) + 97,94 mM H₂O₂.

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

Tabela 3.2 - Concentrações de Fe e Cu lixiviados (em mg/L), para cada catalisador testado.

Tempo (min)	Catalisadores					
	Fe-SMT [0,5 M]	Cu-SMT [0,1 M]	Al-Fe-SMT pil. (0,1)	Al-Fe-SMT pil. (0,5)	Al-Cu-SMT pil. (0,1)	Fe-ZEO [0,1 M]
15	9,45	23,67	0,00	0,00	0,00	3,26
30	11,12	25,25	0,00	0,48	0,00	4,21
60	14,69	34,10	0,00	0,82	0,00	6,36
120	18,26	34,93	0,00	3,90	0,00	8,74
180	7,79	31,12	0,00	3,22	0,00	1,12
240	3,26	27,67	0,00	0,14	0,00	1,36

Na Figura 3.1 observa-se que todos os catalisadores obtiveram percentagens de remoção COT superiores às percentagens obtidas pelo branco (UV-C (254 nm) + 97,94 mM H₂O₂), o que permite concluir que todos os catalisadores preparados revelaram atividade durante o processo de degradação da matéria orgânica do efluente vinícola, ainda que apresentem comportamentos distintos no que diz respeito às percentagens de remoção de COT e às taxas de lixiviação.

Os catalisadores Al-Fe-SMT pil. (Fe/(Al+Fe)=0,1) e Al-Fe-SMT (Fe/(Al+Fe)=0,5) foram preparados segundo a mesma metodologia, mas utilizando diferentes proporções Fe/(Al+Fe). As percentagens de COT removidas utilizando catalisadores Al-Fe-SMT pil. (Fe/(Al+Fe)=0,1) e Al-Fe-SMT pil. (Fe/(Al+Fe)=0,5) aos 180 minutos foram respetivamente, 63,2 % e 52,1 %, o que indica que o catalisador que apresenta a razão 0,1 foi mais eficiente até este período. Após 240 min de reação, verifica-se, contudo, uma ligeira inversão deste comportamento, com o aumento da capacidade de remoção de COT (73,0 %) utilizando o catalisador Al-Fe-SMT pil. (0,5). Apesar de na fase final a diferença nas percentagens de remoção entre catalisadores ser somente de 5,8 %, o catalisador Al-Fe-SMT pil. (0,5) apresenta como principais desvantagens: uma maior proporção de ferro lixiviado em comparação com o catalisador Al-Fe-SMT pil. (0,1), e um maior custo de preparação, uma vez que foi utilizada uma quantidade de FeCl₃.6H₂O superior para satisfazer a razão Fe/(Al+Fe) = 0,5. Deste modo, o catalisador Al-Fe-SMT pil. (0,5) torna-se menos atrativo quer do ponto de vista económico,

quer do ponto de vista ambiental, quando comprado com o catalisador Al-Fe-SMT pil. (0,1), pelo que se optará pelo uso deste último nos ensaios de foto-catálise.

Por outro lado, utilizando o catalisador de Al-Cu-SMT pil. (0,1) obteve-se uma percentagem de remoção COT final de 79,3 %, com a vantagem de não se ter detetado qualquer concentração de cobre lixiviado ao longo do ensaio. Este catalisador mostrou-se muito eficiente no ensaio preliminar e, por este motivo, foi selecionado para ser utilizado nas experiências de foto-Fenton, com o intuito de analisar o seu comportamento perante a variação de diferentes condições experimentais.

No que diz respeito ao catalisador Cu-SMT, observa-se que este contribui com uma das maiores capacidades de remoção de COT após 240 min de reação (79,1 %). Contudo, este catalisador possui elevadas concentrações de cobre lixiviado ao longo do ensaio, cerca de 29,46 vezes superior ao legalmente permitido, e não ofereceu a viabilidade necessária para ser adotado nos ensaios de fotocátalise.

Na fase final do ensaio preliminar, o catalisador Fe-ZEO obteve a melhor percentagem de remoção de COT em comparação com os restantes catalisadores que foram alvo de estudo. Além disso, este catalisador destaca-se pelo baixo custo e simplicidade do seu método de preparação. O aspecto mais negativo do Fe-ZEO está associado às concentrações de ferro lixiviadas ao longo do ensaio. Contudo, a partir dos 180 min, estes valores verificam-se em conformidade com a legislação. Pelas razões enunciadas, considerou-se que este catalisador possuía potencial para ser alvo de estudo durante os processos de tratamento.

Por último, a utilização do catalisador de Fe-SMT contribuiu para uma percentagem de remoção COT de 76,3 %, após 240 minutos. Apesar das elevadas concentrações de ferro lixiviadas ao longo do processo, verificou-se que estas reduzem-se significativamente ao longo do mesmo, e que são significativamente afetadas pela variação dos parâmetros experimentais. Deste modo, o catalisador Fe-SMT também despertou interesse e relevância para a avaliação do seu desempenho nos ensaios de fotocátalise.

De um modo geral, é possível concluir que os catalisadores que apresentaram resultados mais favoráveis no que diz respeito à sua maior eficácia no processo de remoção de COT, ao seu comportamento e taxa de lixiviação, e ao seu custo e método de preparação, são os catalisadores Fe-SMT, Fe-ZEO, Al-Cu-SMT e Al-Fe-SMT (0,1). Pelos motivos referidos, estes foram selecionados após o ensaio preliminar e serão utilizados nas experiências que se seguem.

3.3. Caracterização dos catalisadores

3.3.1. Propriedades Texturais

O estudo das propriedades texturais dos catalisadores foi efetuado através da técnica de microscopia eletrônica de varrimento e através da análise e determinação dos principais parâmetros texturais, incluindo a área superficial específica (A_{sup}), utilizando o modelo BET, o volume e diâmetro dos poros (V_t poros), utilizando o modelo BJH, e o tamanho médio de partícula. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.3 e na Figura 3.2.

Tabela 3.3 - Propriedades texturais dos catalisadores heterogêneos.

Material	Propriedades texturais		
	A_{sup} (BET) (m ² /g)	V_{total} poros (cm ³ /g)	Tamanho médio partícula (nm)
Ca-SMT	12,28	0,021 (3% μ poros)	481
Fe-SMT	39,97	0,034 (16% μ poros)	150
Al-Fe-SMT pil.	144,1	0,084 (63% μ poros)	41,6
Al-Cu-SMT pil.	37,83	0,031 (44% μ poros)	160
Ca,K-ZEO	30,02	0,072 (16% μ poros)	210
Fe-ZEO	37,36	0,096 (30% μ poros)	161

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 3.3 é possível identificar alterações significativas em termos texturais que são claramente evidenciadas pelos parâmetros analisados. Relativamente aos catalisadores suportados na Ca-SMT, as alterações foram de maior relevância para o catalisador Al-Fe-SMT pil., uma vez que se verifica neste caso um aumento de A_{sup} (BET) de 12,28 m²/g para 144,1 m²/g, ou seja há um aumento da superfície ativa superior a 10 vezes, um aumento do volume total de poros de 0,021 cm³/g para 0,084 cm³/g, caracterizado também pelo aumento significativo da microporosidade do material (de 3% para 63%), e uma diminuição significativa do tamanho da partícula de 481 nm para 41,6 nm, o que justifica o aumento de A_{sup} que se verificou. No que diz respeito aos catalisadores Fe-SMT e Al-Cu-SMT pil., observa-se apenas um ligeiro melhoramento das propriedades texturais, após os processos de preparação, o que correspondeu a um aumento dos valores de

A_{sup} de 12,28 m²/g para 39,97 m²/g e 37,83 m²/g, respectivamente, um aumento do volume total de poros de 0.021 cm³/g para 0.034 cm³/g e 0.031 cm³/g, respectivamente, e uma diminuição do tamanho de partícula de 481 nm para 150 nm e 160 nm, respectivamente.

O comportamento das isotérmicas de absorção de N₂ (BET) não sofreu alterações significativas após a preparação dos catalisadores heterogêneos e, por esse motivo, quer para Ca-SMT quer para os catalisadores heterogêneos preparados à base desta, obtém-se isotérmicas de adsorção do tipo II, segundo a classificação de “*Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT)*”, o que indica que a absorção não ocorre exclusivamente em monocamadas, onde os sítios ativos de adsorção são homogêneos do ponto de vista energético, mas também em multicamadas com sítios de sorção energeticamente diferentes. A heterogeneidade demonstrada pelos materiais em estudo poderá influenciar a dispersão do catalisador no suporte heterogêneo e, conseqüentemente, afetar a sua atividade catalítica.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV)

A microscopia eletrônica de varrimento foi utilizada para o acompanhamento das alterações morfológicas e dimensionais nas partículas cristalinas do mineral argiloso, ocorridas após o processo de preparação dos catalisadores. As imagens obtidas após o processo de preparação dos catalisadores encontram-se resumidas na Figura 3.2, e indicam alterações relevantes no que concerne ao tamanho e morfologia dos cristais durante este processo. A imagem associada ao catalisador Al-Fe-SMT pil. revela uma maior homogeneidade na morfologia e distribuição das partículas cristalinas, e uma diminuição significativa dos seus tamanhos, em comparação com a Fe-SMT. Por outro lado, observa-se na imagem correspondente ao catalisador Al-Cu-SMT pil., uma maior heterogeneidade na distribuição das partículas cristalinas em comparação com o catalisador Al-Fe-SMT pil., uma vez que estas apresentam diferentes dimensões e morfologias, e diferentes proporções. De um modo geral, é possível constatar que os resultados obtidos para ambas as argilas pilarizadas encontram-se de acordo com os resultados obtidos a partir da análise das suas propriedades estruturais, e ambos revelam que o método de preparação dos catalisadores tem uma influência muito significativa nas suas propriedades estruturais e morfológicas, o que poderá afetar significativamente as suas atividades catalíticas.

No que diz respeito ao catalisador Fe-ZEO, verifica-se heterogeneidade no tamanho das partículas e nas suas morfologias. O tamanho e distribuição das partículas cristalinas são

semelhantes ao observado para o catalisador Al-Cu-SMT, o que justifica a semelhança das propriedades estruturais obtidas para ambos os materiais.

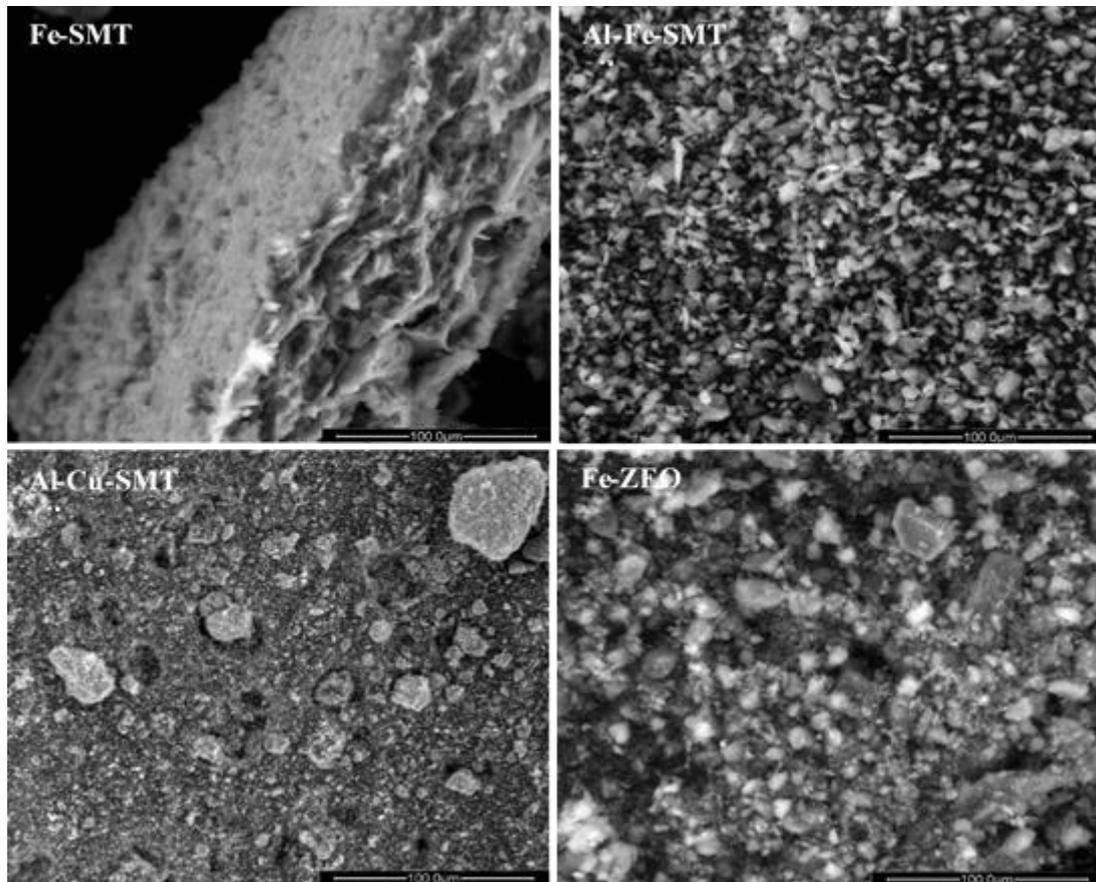


Figura 3.2 - Imagens dos catalisadores de Fe-SMT, Al-Cu-SMT pil. (0,1), Al-Cu-SMT pil. (0,1) e Fe-ZEO obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV) com uma ampliação de 1000x.

EDS

A técnica de espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) foi aplicada na determinação da composição química dos minerais aluminossilicatos, nomeadamente, esmectite e zeólito, bem como dos diversos catalisadores preparados com base nestes. A comparação da composição química dos minerais antes e após o procedimento de preparação dos catalisadores, permitiu compreender as principais alterações que ocorreram a nível estrutural (Tabela 3.4).

O cálculo das razões Si/Al e Si/Fe permite avaliar a variação da percentagem mássica de Al e Fe que ocorreu na estrutura de cada um dos catalisadores desenvolvidos, comparativamente à constituição química apresentada pela Ca-SMT e zeólito natural.

O catalisador Fe-SMT no que diz respeito à sua composição química, teve um aumento na percentagem mássica de Fe de 4,87 % para 7,02 %, como consequência da adição de Fe no processo de preparação do catalisador, verificando-se uma diminuição na razão Si/Fe. Ou seja, o Fe adicionado substituiu o Ca na intercamada, resultando na diminuição para aproximadamente um terço da percentagem mássica de Ca no catalisador Fe-SMT, comparativamente à Ca-SMT. Constatou-se que a razão Si/Al manteve-se quase inalterada, o que significa que a percentagem mássica do Al é muito semelhante tanto na esmectite natural como no catalisador desenvolvido.

Relativamente à composição química obtida para o catalisador Al-Fe-SMT pil. constata-se uma diminuição da relação Si/Al, derivada do aumento da percentagem mássica de Al de 10,76 % para 16,20 %. Este aumento de Al é consequência do processo de pilarização sofrido, uma vez que este substituiu o Fe estrutural e entrou para a estrutura. O Fe adicionado no processo de preparação do catalisador, substituiu algum do Ca presente na intercamada, contudo observou-se uma ligeira diminuição na percentagem mássica de Fe, uma vez que como anteriormente referido, o Fe estrutural foi substituído, refletindo-se num pequeno aumento da razão Si/Fe (de 5,02 % para 6,69 %).

À semelhança do catalisador Al-Fe-SMT pil., também no catalisador Al-Cu-SMT pil. verificou-se um aumento na percentagem mássica de Al de 10,76 % para 14,08 % (que se refletiu numa ligeira diminuição da razão Si/Al), constatou-se ainda a presença de uma percentagem mássica de 0,44 % de Cu. Ambos os aumentos (Al e Cu) na composição química do catalisador foram derivados do processo de pilarização, e resultaram na substituição do Fe estrutural (a razão Si/Fe aumentou de 5,02 % para 11,89 %) e do Ca presente na intercamada (reduziu de 3,00 % para 0,24 %).

No que respeita à composição química apresentada pelo catalisador Fe-ZEO, constatou-se uma redução significativa na razão Si/Fe, nomeadamente de 36,63 % para 11,37 %, consequência da adição de Fe no processo de preparação do catalisador. Por outro lado, a razão Si/Al aumentou de 5,12 % para 5,49 %, resultado da substituição efetuada pelo Fe adicionado.

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

Tabela 3.4 - Composição química dos minerais aluminossilicatos, esmectite e zeólito, e dos catalisadores preparados com base nestes.

	Ca-SMT	Fe-SMT	Al-Fe-SMT (0,1)	Al-Cu-SMT (0,1)	Zeólito	Fe-Zeo
%Si	24,43	23,64	25,75	28,66	33,33	32,29
%Al	10,76	10,12	16,20	14,08	6,51	5,88
%Fe	4,87	7,02	3,85	2,41	0,91	2,84
%Mg	1,91	1,06	1,90	2,12	0,72	0,59
%Ca	3,00	1,03	0,36	0,24	2,82	2,30
%Na	0,36	0,185	0,07	0,04	0,56	0,62
%K	0,00	0,00	0,40	0,44	3,44	3,28
%Cu	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	0,00
%O	49,67	51,94	46,46	46,58	50,71	51,21
%Si/Al	2,27	2,34	1,59	2,04	5,12	5,49
%Si/Fe	5,02	3,37	6,69	11,89	36,63	11,37

3.3.3. DRX

A técnica de DRX foi aplicada para a caracterização estrutural de ambos os minerais aluminossilicatos utilizados, esmectite e zeólito, no seu estado natural (Ca-SMT e ZEO) e após os processos de preparação dos catalisadores em estudo (Fe-SMT, Al-Fe-SMT pil., Al-Cu-SMT pil. e Fe-ZEO). Os difratômetros de raio-X obtidos para os diferentes catalisadores encontram-se nas Figuras 3.3 – 3.6, e os principais parâmetros cristalográficos foram obtidos através das reflexões no plano 001.

Fe-SMT

Os espectros de DRX da esmectite natural (Ca-SMT) e da esmectite após saturação com Fe^{2+} (Fe-SMT) podem ser analisados e comparados na Figura 3.3. A Ca-SMT exibe um pico de difração no plano 001 a $2\theta=5,9$, o que corresponde a um espaçamento basal de 14,99 Å, um valor típico para uma esmectite natural que possui exclusivamente íons de cálcio na região da intercâmara. Por outro lado, o catalisador Fe-SMT exibe um pico de difração no plano 001 a $2\theta=6,07$, o que corresponde a um espaçamento basal de 14,50 Å, após a aplicação da equação de Bragg. Esta redução do espaçamento basal sugere que ocorreu troca catiónica entre o cálcio

e o ferro, confirmando assim a adsorção e retenção de Fe na região da intercâmara da esmectite natural.

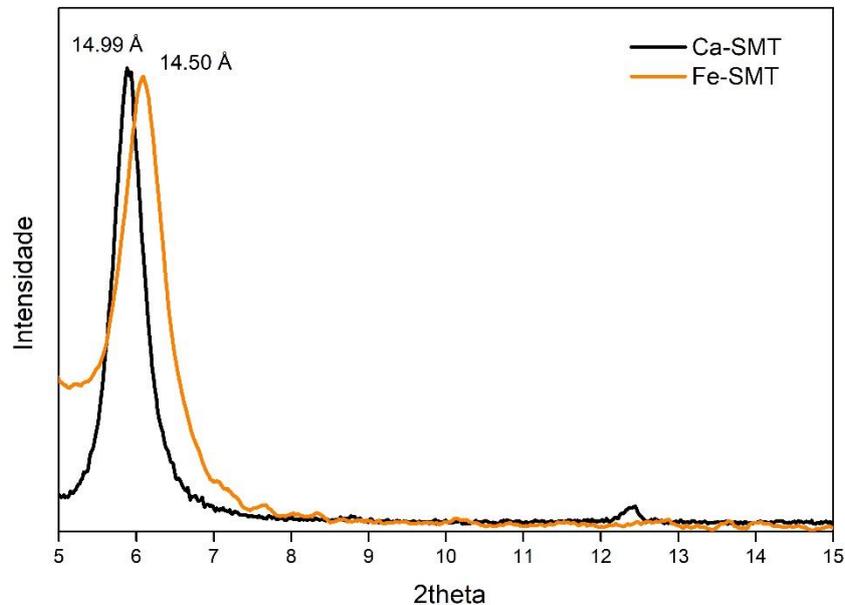


Figura 3.3 - Espectros de DRX da Ca-SMT e Fe-SMT.

Al-Fe-SMT

Os espectros de DRX da esmectite natural (Ca-SMT) e da esmectite obtida após o processo de pilarização (Al-Fe-SMT pil.) podem ser analisados na Figura 3.4. A Ca-SMT, como visto anteriormente, exibe um pico de difração no plano 001 a $2\theta=5,90$ que corresponde a um espaçamento basal de 14,99 Å. Após o processo de preparação do catalisador Al-Fe-SMT pil. observa-se uma nova reflexão no plano 001 a $2\theta=5,04$, o que corresponde a um aumento do espaçamento basal para 17,55 Å. Neste caso, o comportamento observado poderá ser justificado pela adsorção dos complexos metálicos de alumínio e ferro na região da intercâmara da esmectite, e posterior fixação na sua estrutura através do processo de pilarização.

O sucesso do processo de pilarização encontra-se intimamente correlacionado com as espécies metálicas adsorvidas e retidas pela esmectite. A especiação de diversos metais em solução depende essencialmente da concentração do metal e das condições de pH impostas. Neste sentido, utilizou-se o programa Visual MINTEQ 3.1 com o intuito de simular e obter as condições que favoreciam uma maior proporção das espécies poli-hidróxi-metálicas em solução. Os resultados obtidos durante a simulação permitiram concluir que o pH 4,85 é o mais

indicado para o efeito, obtendo-se maioritariamente as espécies: $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$ (99,99 %), $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{+5}$ (84,56 %) e $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (10,90 %). A dimensão das espécies selecionadas contribuiu para o aumento do espaçamento basal, criando pilares de maior dimensão, e contribuiu, conseqüentemente, para o aumento da porosidade e da área superficial dos catalisadores formados.

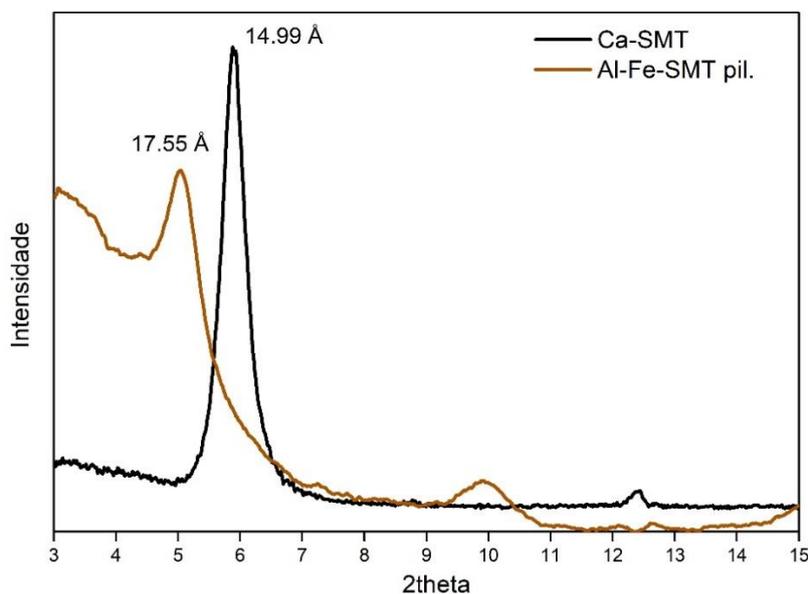


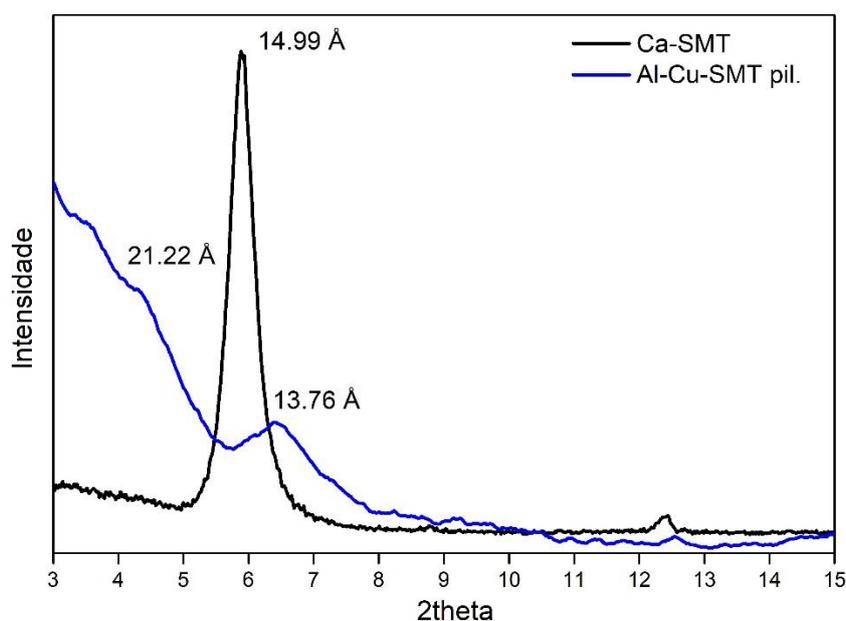
Figura 3.4 - Espectros de DRX da Ca-SMT e Al-Fe-SMT pil.

Al-Cu-SMT

Os espectros de DRX da esmectite natural (Ca-SMT) e da esmectite após sofrer um processo de pilarização (Al-Cu-SMT pil.), podem ser analisados na Figura 3.5. A Ca-SMT, como visto anteriormente, exibe um pico de difração no plano 001 a $2\theta=5,90$ que corresponde a um espaçamento basal de 14,99 Å. O catalisador Al-Cu-SMT pil. apresenta duas reflexões no plano 001, nomeadamente a $2\theta=6,43$, que se traduz num espaçamento basal de 13,76 Å e a $2\theta=4,29$, que corresponde a um espaçamento basal de 21,22 Å. Neste caso, surgem dois espaçamentos basais distintos, o que pode ser justificado pela não uniformidade no tamanho das espécies adsorvidas pela esmectite, que conseqüentemente originam a expansão de algumas camadas e uma ligeira diminuição de outras.

A simulação através do programa Visual MINTEQ 3.1 permitiu concluir que as principais espécies formadas a pH 4,62 correspondem a $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$ (99,99%), Cu^{2+} (67,00%), CuCl^+ (22,29%) e $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{+2}$ (0,043%). Os resultados obtidos através da simulação

corroboram as alterações observadas no que diz respeito aos espaçamentos basais da esmectite, ou seja, a expansão basal para 21,22 Å poderá estar associada com a adsorção das espécies de alumínio $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$, que devido à sua dimensão permitiram uma maior expansão da região da intercâmara de uma fração de camadas da esmectite, enquanto a diminuição do espaçamento basal para 13,76 Å deveu-se provavelmente à adsorção do cátion Cu^{2+} na superfície interna da segunda fração de camadas de esmectite. Após o processo de calcinação, os íons Cu^{2+} perderam a sua esfera de hidratação e, conseqüentemente, foram mais fortemente atraídos pelo déficit de carga das folhas octaédricas e tetraédricas, permanecendo deste modo imobilizados na estrutura do mineral argiloso de forma mais eficaz.



Fe-ZEO

Os espectros DRX da clinoptilolite natural (ZEO) e da clinoptilolite após sofrer um processo de adsorção de Fe^{2+} (Fe-ZEO), podem ser analisados na Figura 3.6. Neste caso, não se verifica nenhuma alteração no espectro DRX do catalisador Fe-ZEO em comparação com o espectro DRX do ZEO, o que permite concluir que não ocorrem alterações cristalográficas significativas durante o processo de preparação do catalisador.

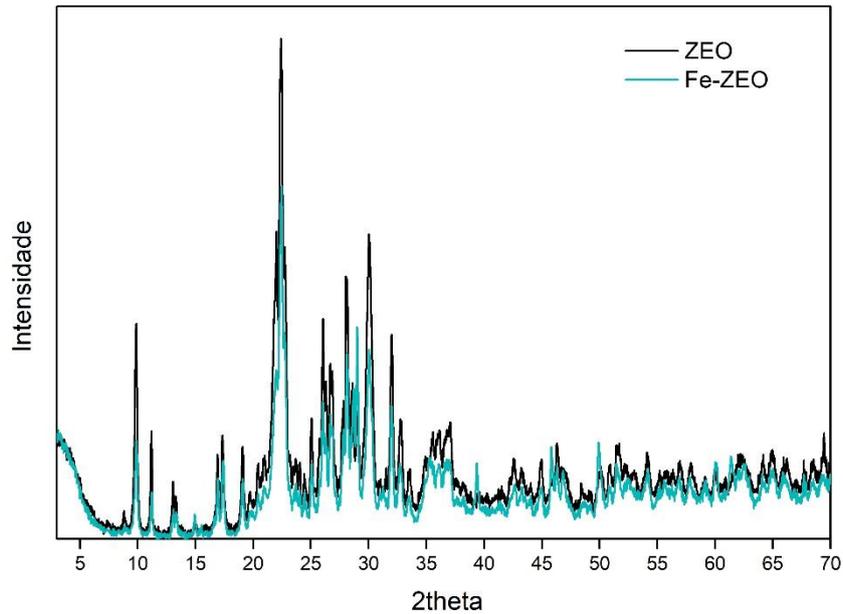


Figura 3.6 – Espectro de DRX da clinoptilolite natural (ZEO) e do catalisador Fe-ZEO.

3.3.4. FTIR

A espectroscopia de absorção no infravermelho por transformação de Fourier permitiu a caracterização estrutural dos minerais antes e após o procedimento experimental. Aplicou-se esta técnica com o intuito de confirmar se os procedimentos experimentais desencadearam as alterações pretendidas na estrutura da esmectite natural e do zeólito.

Esmectite

O mineral argiloso esmectite é caracterizado por um conjunto de frequências de vibração associadas às ligações químicas que ocorre nas suas folhas estruturais. As principais frequências de vibração encontram-se resumidas na Tabela 3.5.

As frequências obtidas a 3417 cm^{-1} e 1627 cm^{-1} representam picos característicos de um mineral argiloso dioctaédrico (2:1) rico em alumínio e correspondem às vibrações OH das moléculas de água estrutural da esmectite. A esmectite natural (Ca-SMT) exhibe vibrações intensas a 1033 cm^{-1} e 515 cm^{-1} , que são atribuídas, respetivamente, a vibrações de alongamento e vibrações angulares da ligação Si–O–Si. A deformação angular associada à vibração Si–O–Al corresponde a uma frequência de 467 cm^{-1} e as principais vibrações que ocorrem na folha octaédrica ocorrem a 914 cm^{-1} , 874 cm^{-1} e 839 cm^{-1} , e correspondem às vibrações de

deformação angular associadas às ligações Al–Al–OH, Al–Fe–OH e Al–Mg–OH, respectivamente. Estas vibrações refletem as substituições isomórficas que ocorrem entre o Al, Mg e Fe na folha octaédrica. A frequência a 914 cm^{-1} confirma a presença dominante de uma esmectite dioctaédrica (2:1).

Tabela 3.5 - Vibrações características e respectivas frequências da Ca-SMT.

Vibração	Frequência (cm^{-1})
Si–O–Si	467
Si–O–Al	515
Al–OH	625
Al–Mg–OH	839
Al– Fe (III)–OH	874
Al–Al–OH	914
Si–O	1033
OH (H_2O) – deformação angular	1627
OH (H_2O) – deformação axial	3417
Fe–OH	3621

Fe-SMT

A comparação entre os espectros de FTIR da Ca-SMT e da Fe-SMT é apresentada na Figura 3.7. A região de estudo dos espectros varia entre as frequências 1300 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

De acordo com os resultados obtidos, observa-se apenas uma alteração estrutural significativa a 874 cm^{-1} , associada a vibração Al-Fe(III)-OH, uma vez que ocorre o desaparecimento deste pico de vibração após a modificação da esmectite. Esta alteração pode ser justificada pela possível ocorrência de substituições isomórficas na folha octaédrica da esmectite, nas quais o Fe^{3+} foi substituído por Fe^{2+} . Deste modo, os resultados sugerem que o Fe^{2+} ficou retido quer na região da intercâmara, quer na própria estrutura interna da esmectite.

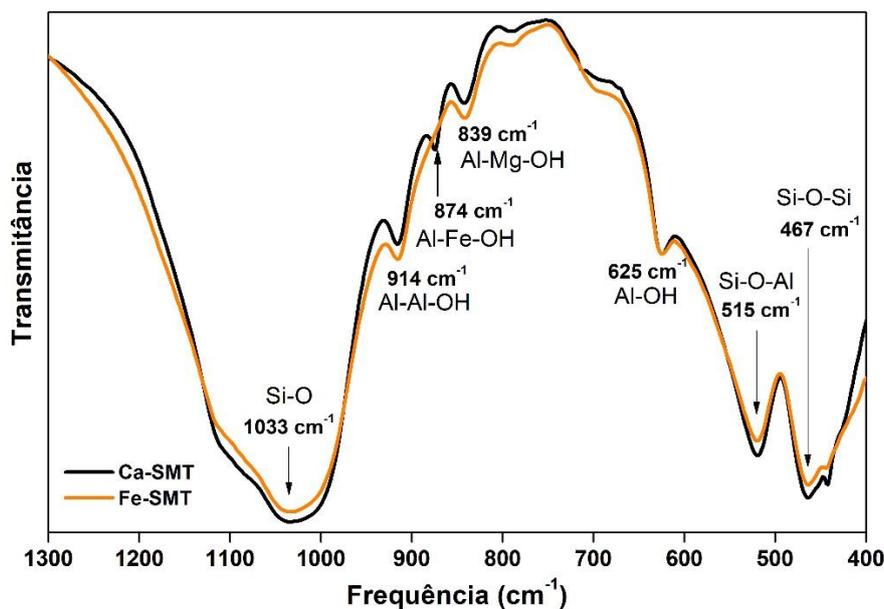


Figura 3.7 - Sobreposição dos espectros de FTIR de Ca-SMT e Fe-SMT, entre as frequências 400 cm⁻¹ e 1300 cm⁻¹.

Al-Fe-SMT pil.

A caracterização estrutural do catalisador Al-Fe-SMT pil. foi obtida por comparação com os resultados obtidos para a Ca-SMT, por espectroscopia de absorção no infravermelho. Os resultados são apresentados na Fig. 3.8, onde a região alvo de estudo está compreendida entre 1300 e 400 cm⁻¹.

O espectro da pirofilite foi aqui adicionado, por se revelar importante para a interpretação do espectro de Al-Fe-SMT pil., uma vez que a pirofilite se caracteriza por possuir uma carga neutralizada e conseqüentemente um comportamento considerado como ideal, que pode ser comparável ao processo de pilarização que esta esmectite sofreu. O espectro de Al-Fe-SMT pil. (0.1) exhibe várias alterações estruturais significativas quando comparado com o da esmectite natural. As vibrações Si-O, Si-O-Al e Si-O-Si sofreram um deslocamento para frequências superiores, respectivamente, 1050 cm⁻¹, 524 cm⁻¹ e 468 cm⁻¹, posicionando-se estas novas frequências entre as frequências apresentados pela esmectite natural e pela pirofilite. Por outro lado, as vibrações associadas às ligações Al-Al-OH, Al-Fe-OH e Al-Mg-OH perderam intensidade, observando-se inclusive, o desaparecimento de uma delas.

De um modo geral, as alterações observadas revelam que o catalisador Al-Fe-SMT pil. tende a ter um comportamento semelhante com o espectro da pirofilite, sugerindo que durante o processo de preparação do catalisador houve neutralização da carga estrutural.

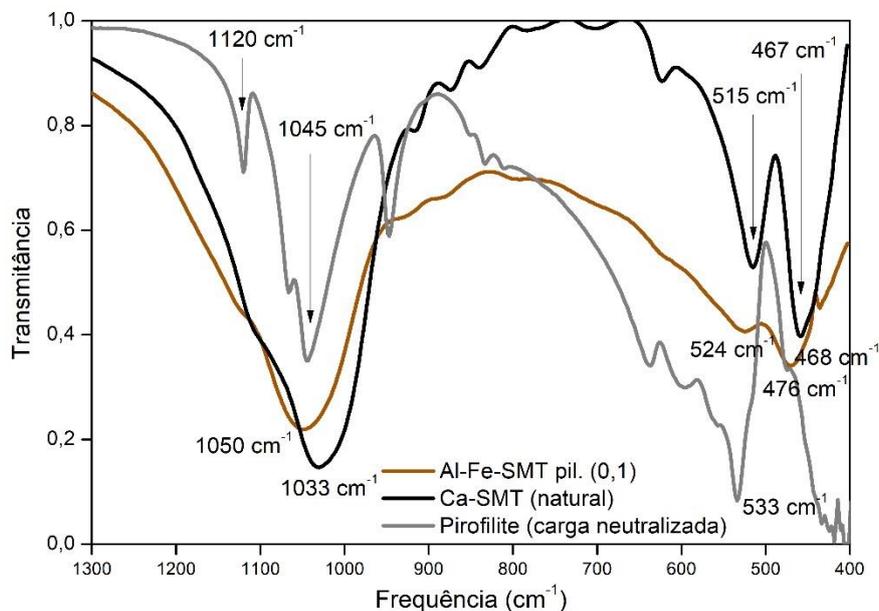


Figura 3.8 - Espectros FTIR da esmectite natural (Ca-SMT), da esmectite modificada (Al-Fe-SMT pil.) e da pirofilite, entre as frequências 400 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} .

Al-Cu-SMT

A região de estudo dos espectros de FTIR da esmectite natural (Ca-SMT), da pirofilite e da esmectite modificada (Al-Cu-SMT pil. (0.1)), varia entre as frequências 1300 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , como observado na Figura 3.9.

Neste caso o espectro associado ao catalisador Al-Cu-SMT pil. (0.1) exibe várias alterações estruturais significativas quando comparado com o da esmectite natural. As vibrações Si-O, Si-O-Al e Si-O-Si sofreram um deslocamento para frequências superiores, respectivamente, 1054 cm^{-1} , 522 cm^{-1} e 472 cm^{-1} , encontrando-se estas novas frequências, entre as frequências apresentados pela pirofilite e pela esmectite natural. No que diz respeito às vibrações Al-Al-OH, Al-Fe-OH e Al-Mg-OH, observou-se uma perda de intensidade, verificando-se inclusive, o desaparecimento de uma delas.

As alterações observadas revelam que o catalisador Al-Cu-SMT pil. tende a ter um comportamento que se assemelha com o espectro da pirofilite, sugerindo que a carga negativa estrutural da esmectite foi neutralizada após o processo de preparação do catalisador.

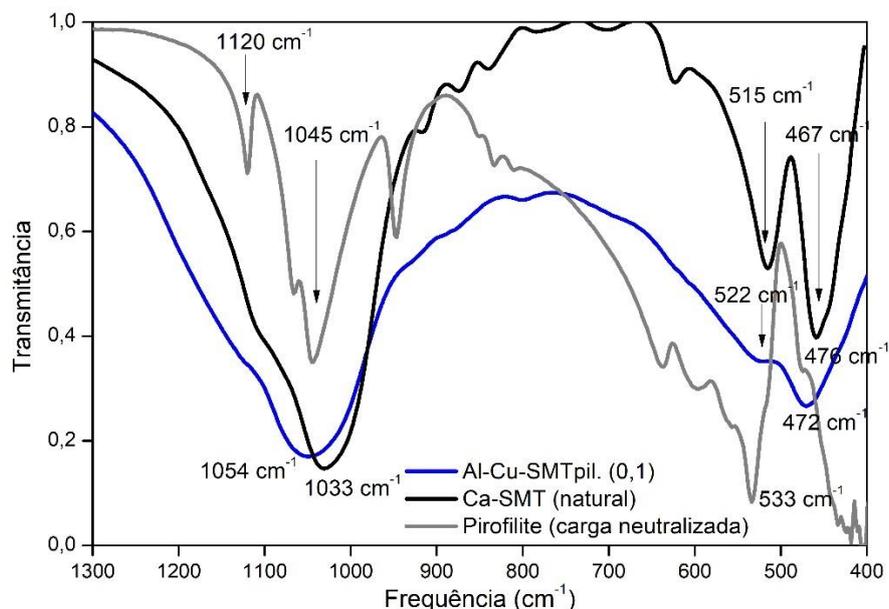


Figura 3.9 - Espectros FTIR da esmectite natural (Ca-SMT), da esmectite modificada (Al-Cu-SMT pil.) e da pirofilita, entre as frequências 400 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} .

Zeólito-clinoptilolite

Fe-ZEO

A comparação entre os espectros FTIR da clinoptilolite natural (ZEO) e da clinoptilolite modificada (Fe-ZEO) encontra-se representada nas Figuras 3.10 e 3.11. Neste caso, consideram-se duas regiões de estudo distintas: 1) entre 400 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} (Figura 3.10) e 2) entre 3200 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} (Figura 3.11).

Na faixa entre 400 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} (Figura 3.10), ambos os espectros são muito semelhantes, não se verificando mudanças estruturais significativas. Contudo, observa-se uma banda de vibração de pouca intensidade a 876 cm^{-1} , que poderá ser atribuída à retenção de Fe^{2+} na estrutura do zeólito (ferro estrutural).

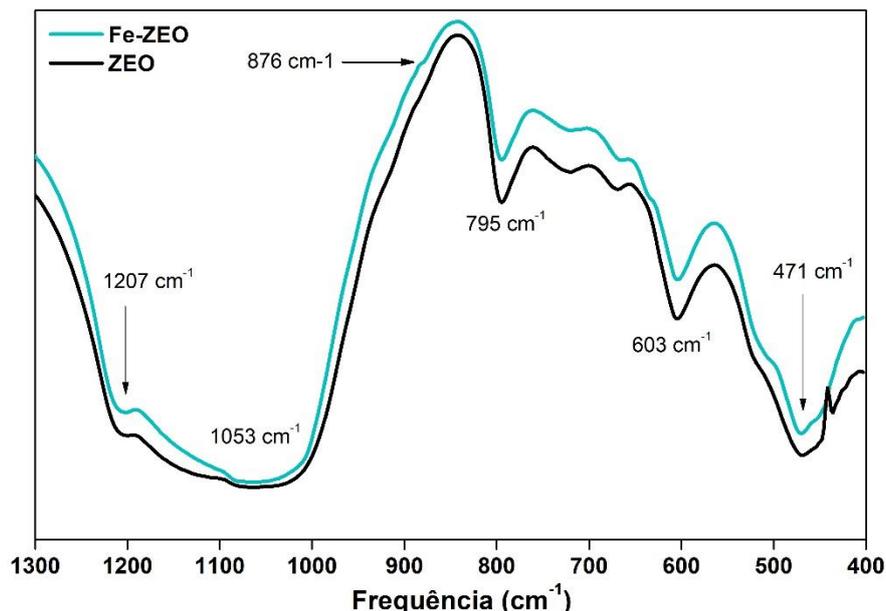


Figura 3.10 - Espectros FTIR de clinoptilolite natural (ZEO) e clinoptilolite modificada (Fe-ZEO), entre as frequências 400 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} .

Na região compreendida entre 3300 e 3500 cm^{-1} , são visíveis alterações estruturais significativas, cujas vibrações estão associadas aos grupos OH que se encontram distribuídos aleatoriamente na estrutura da clinoptilolite ($\equiv\text{Al} - \text{OH} - \text{Si}\equiv$). Em pormenor, verifica-se uma alteração da frequência de vibração que surge a 3435 cm^{-1} (ZEO), havendo formação de dois novos modos de vibração a 3388 cm^{-1} e 3413 cm^{-1} (Fe-ZEO). Esta alteração poderá estar associada ao mecanismo de complexação superficial ocorrido através do processo de troca catiónica, durante a imobilização do ferro na estrutura do zeólito, que envolve a remoção ou adição de átomos de hidrogénio. O deslocamento para frequências mais baixas sugere um aumento das ligações de hidrogénio na Fe-ZEO, sugerindo que as duas novas frequências de vibração estão associadas a ligações de hidrogénio monoméricas e a pontes de hidrogénio poliméricas, 3413 cm^{-1} e 3388 cm^{-1} , respetivamente.

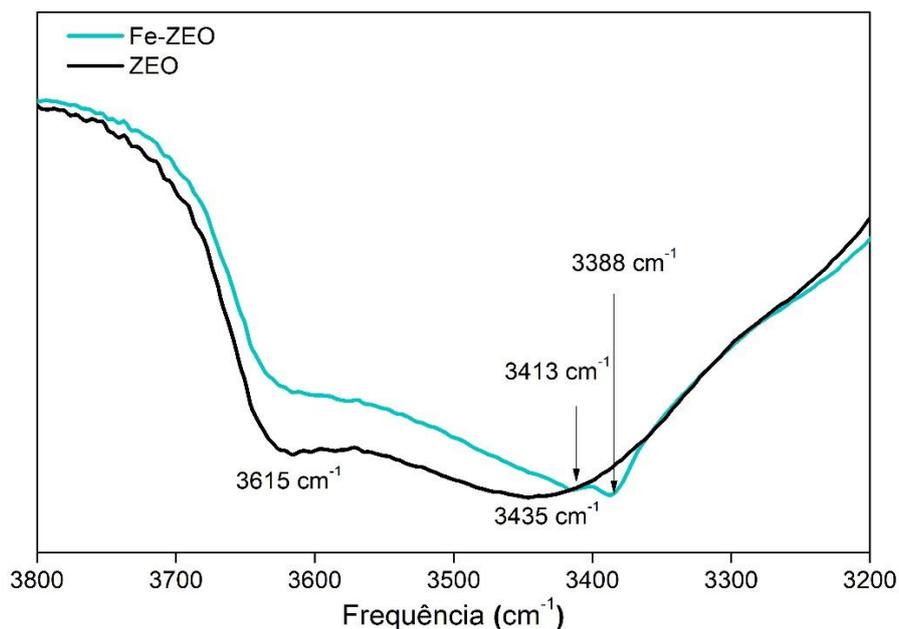


Figura 3.11 - Espectros FTIR de clinoptilolite natural (ZEO) e clinoptilolite modificada (Fe-ZEO), entre as frequências 3200 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} .

3.4. Influência do tipo de radiação

As propriedades possuídas pelo catalisador podem influenciar o comportamento das reações fotocatalíticas, uma vez que, a absorção de radiação UV efetuada pelos catalisadores pode afetar a sua atividade. Deste modo, numa primeira fase, aplicaram-se dois tipos de radiação: UV-A (LEDs – 365 nm) e UV-C (lâmpada de Hg – 254 nm), com o intuito de compreender qual o tipo de radiação mais adequada, ou seja, a que obtém um processo fotocatalítico com maior proporção de matéria orgânica degradada.

Os resultados da aplicação de ambas as radiações nos diversos catalisadores concluíram que os valores mais satisfatórios em termos de remoção de COT, se obtiveram para a radiação UV-C, sendo que, as diferenças de remoção verificadas entre os dois tipos de radiação, aos 240 minutos, foram muito significativas, nomeadamente, Fe-SMT - 20,1 %, Fe-ZEO - 64,5 %, Al-Fe-SMT - 56,3 % e Al-Cu-SMT - 62,4 %. Ainda que, a radiação UV-A tenha obtido para o catalisador de esmectite férrica uma remoção final de COT de 56,22%, muito superior às remoções finais obtidas pelos restantes catalisadores, tais como, Fe-ZEO - 15,4 %, Al-Fe-SMT - 10,9 % e Al-Cu-SMT - 16,9 %. De modo a compreender os valores de remoção de COT obtidos para os processos fotocatalíticos envolvendo os dois tipos de radiação, realizou-se um

estudo, que consistiu em avaliar a absorção de radiação UV de cada catalisador, os resultados obtidos apresentam-se na Figura 3.12. No intervalo entre os 250 nm e os 400 nm, as absorvâncias obtidas foram muito semelhantes para todos os catalisadores, com exceção para a esmectite férrica que apresentou valores de absorção ligeiramente superiores, a partir dos 300 nm. Este facto pode justificar o elevado valor obtido de matéria orgânica degradada pela radiação UV-A, quando aplicada a um processo de tratamento que utiliza o catalisador Fe-SMT, ou seja, para um comprimento de onda de 365 nm (comprimento a que esta radiação UV-A funcionou) o valor de absorção obtido pela esmectite férrica verificou-se ligeiramente superior às absorções obtidas pelos demais catalisadores. No que respeita ao comprimento de onda de aproximadamente 254 nm (comprimento a que a radiação UV-C funcionou) a absorção é muito semelhante para todos os catalisadores, bem como, é relativamente elevada quando comparada com os valores da absorção da radiação UV-A. Da análise dos resultados obtidos, a radiação que se mostrou mais adequada e promissora, para posterior aplicação no estudo das reações fotocatalíticas envolvendo estes catalisadores foi a radiação UV-C.

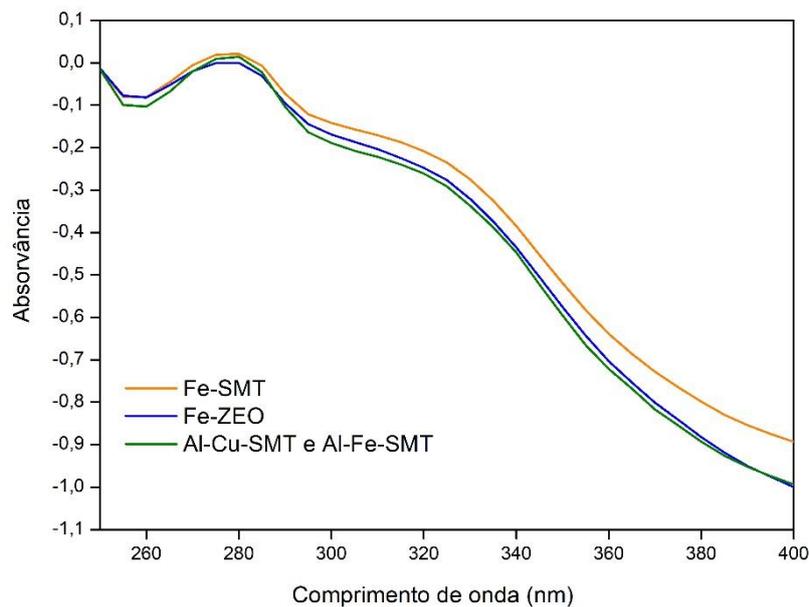


Figura 3.12 – Absorção de radiação UV para os diferentes catalisadores preparados.

3.5. Processos foto-Fenton heterogêneos

3.5.2. Catalisador Fe-SMT

3.5.2.1. Variação da concentração de H₂O₂

Com o intuito de avaliar o efeito que o H₂O₂ exerce na capacidade de remoção de COT, realizaram-se ensaios em condições experimentais idênticas, variando apenas a quantidade de H₂O₂ adicionado inicialmente à reação (1,50 mL = 29,38 mM; 3,00 mL = 58,76 mM; 5,00 mL = 97,94 mM). Como condições iniciais no reator tinham-se um volume de efluente de 500 mL, o COT inicial de 250 mg de C/L, uma concentração de Fe-SMT de 1,50 g, e um pH inicial da solução de 3,00.

Como comparação inicial realizaram-se experiências com diferentes condições de referência que se designaram por brancos. No caso de B5 tem-se o efeito exclusivo da radiação UV, que se traduz numa redução de cerca de 15% de COT. Adicionando 1,50 g de SMT (ensaio B4) observa-se uma menor redução de COT, para cerca de 10%, que resultará do bloqueio parcial que as partículas de esmectite exercem na difusão da radiação UV.

Por outro lado, os ensaios B1, B2 e B3 correspondem a brancos em que está ausente o catalisador heterogêneo das respetivas experiências (P1, P2 e P3).

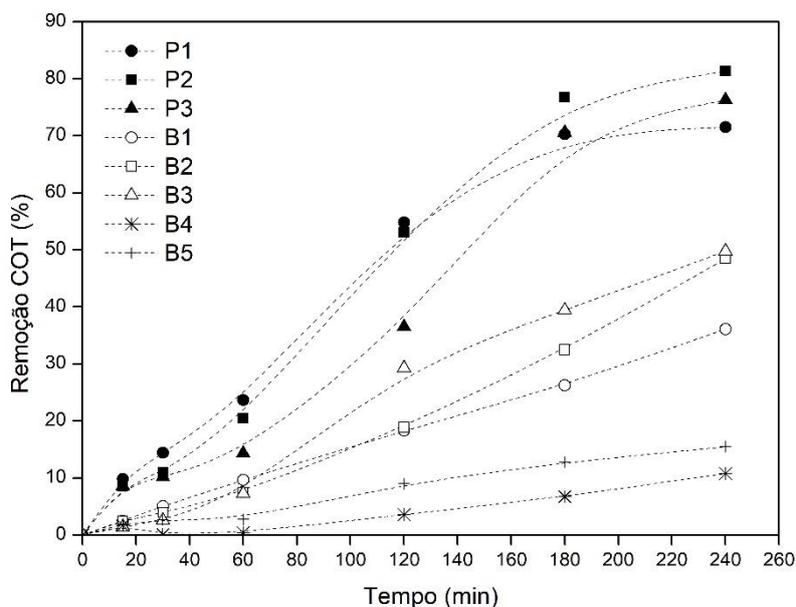


Figura 3.13 - Efeito da concentração do peróxido de hidrogénio adicionado inicialmente, na percentagem de remoção de COT (Fe-SMT). Condições dos ensaios: V_{efluente} = 500 mL; [COT]_{inicial} = 250 mg/L; pH_{inicial} = 3,00; massa (Fe-SMT) = 1,50 g. Ensaios: **P1**: [H₂O₂] = 29,38 mM, **P2**: [H₂O₂] = 58,76 mM; **P3**: [H₂O₂] = 97,94 mM; Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 29,38 mM H₂O₂; **B2** = UV-C (254 nm) + 58,76 mM H₂O₂; **B3** = UV-C (254 nm) + 97,94 mM H₂O₂; **B4** = UV-C (254 nm) + 1,50 g SMT; **B5** = UV-C (254 nm).

Na Figura 3.13 apresentam-se os resultados gerais obtidos, onde é saliente a mais-valia da presença do catalisador (os símbolos a negro). É também possível observar um aumento da degradação de matéria orgânica com o aumento da concentração de H_2O_2 de 29,38 mM para 58,76 mM, obtendo-se o aumento da percentagem de remoção de COT de 71,5 % para 81,3 %, respetivamente, após 240 minutos de reação. No entanto, observou-se uma ligeira diminuição da concentração de carbono orgânico removido no final do processo (% COT removido = 76,3), com o aumento da concentração de H_2O_2 para 97,94 mM. Isto resultará, provavelmente, porque um excesso de H_2O_2 traduzir-se-á em fenómenos de “scavenging”, isto é, a geração de radicais com menor poder oxidante e/ou anulação mútua dos radicais entretanto gerados. Deste modo, a concentração de H_2O_2 que potencia o processo de oxidação e degradação da matéria orgânica do efluente vinícola, utilizando o catalisador Fe-SMT durante o processo de fotocatalise, corresponderá a 58,76 mM.

Ao longo do processo de oxidação fotocatalítica, efetuou-se também a determinação das concentrações de Fe lixiviado pelo catalisador Fe-SMT. É importante esta determinação para avaliar a capacidade de imobilização do ferro no suporte catalítico. Desejavelmente importa minimizar este fator. Os valores obtidos encontram-se resumidos na Tabela 3.6.

Neste caso, as concentrações de Fe determinadas são, de um modo geral elevadas, mas dependentes das condições experimentais impostas, ou seja, diminuem significativamente ao longo de todo o processo com o aumento da concentração de H_2O_2 de 58,76 mM para 97,94 mM. Além disso, verifica-se ainda uma redução significativa das concentrações de Fe lixiviado ao longo do processo, sendo a menor concentração de Fe lixiviado, 3,86 mg/L, obtida após 240 minutos de reação, utilizando um volume de H_2O_2 de 97,94 mM. Um valor muito próximo do valor limite de descarga que corresponde a 2,00 mg Fe/L.

A redução da quantidade de Fe observada está intimamente correlacionada com a evolução do processo de degradação. Geralmente, quanto mais eficiente é o processo de degradação, maior é a taxa de redução dos níveis de Fe em solução. Neste sentido, a tendência observada poderá indicar que o ferro previamente lixiviado, devido à adsorção de matéria orgânica e de compostos resultantes da decomposição do peróxido de hidrogénio, é readsorvido na estrutura do suporte catalítico ao longo do processo de decomposição da matéria orgânica adsorvida na fase inicial do processo foto-Fenton.

Tabela 3.6 - Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) ao longo dos ensaios de acordo com a concentração de H₂O₂ adicionada (29,38 mM; 58,76 mM; 97,94 mM).

Tempo (min)	Variação da concentração H ₂ O ₂ (mM)		
	29,38	58,76	97,94
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)		
15	16,35	16,17	9,44
30	21,37	19,23	12,00
60	23,65	23,22	15,02
120	22,28	27,91	14,79
180	8,36	13,83	10,14
240	6,07	5,14	3,86

De um modo geral, é possível concluir que apesar da concentração de H₂O₂ de 58,76 mM ter contribuído para uma maior percentagem de COT removido, a concentração de 97,94 mM de H₂O₂ foi a que apresentou um valor final mais baixo de lixiviação de Fe (3,86 mg/L).

É igualmente importante realizar o estudo cinético procurando comparar os vários ensaios fotocatalíticos. Analisando os resultados é possível deduzir que o modelo de pseudo-primeira-ordem oferece um melhor ajuste aos resultados experimentais obtidos. Deste modo, as constantes de velocidade obtidas, que constam na Tabela 3.26 apresentada no capítulo 3.6 (por uma questão de melhor organização deste trabalho optou-se por sintetizar os resultados do estudo cinético e apresentá-los mais adiante), foram $8,04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para uma reação com adição de 29,38 mM de H₂O₂, $2,95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para uma reação com 58,76 mM de H₂O₂ adicionado e $4,19 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para uma reação com 97,94 mM de H₂O₂. Da análise das constantes de velocidade obtidas, observa-se que a reação foi mais rápida para uma adição de 29,38 mM de H₂O₂, verifica-se ainda que, a constante de velocidade diminui com o aumento da quantidade de H₂O₂ adicionado.

3.5.2.2. Variação da massa de catalisador

A influência da massa de catalisador utilizado durante os processos foto-Fenton foi também alvo de estudo, através da realização de experiências em condições experimentais idênticas, nas quais se variou a massa de catalisador (0,75 g; 1,50 g; 3,00 g). A evolução do processo de tratamento encontra-se representada na Figura 3.14.

Os resultados experimentais obtidos revelam perfis de remoção de COT relativamente próximos, ao longo do processo, quando se utilizaram massas de catalisador de 0,75 g e 1,50 g, tendo-se obtido percentagens de remoção de COT de 80,6 % e 76,3 %, respetivamente. No entanto, com a adição de uma massa de catalisador de 3,00 g, observa-se um aumento significativo da capacidade de degradação da matéria orgânica e, conseqüentemente, um aumento da percentagem de remoção de COT para 90,4 %.

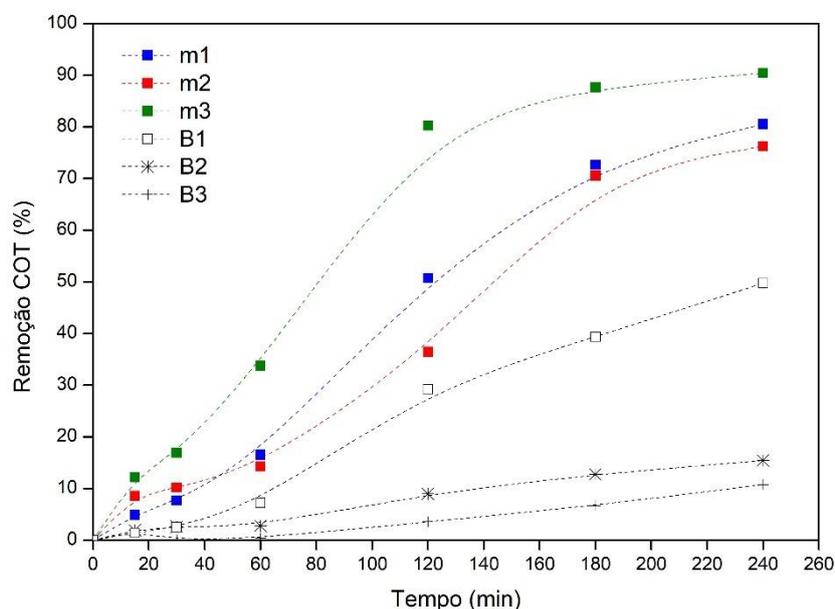


Figura 3.14 - Efeito da massa de catalisador utilizado, na percentagem de remoção de COT (Fe-SMT). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$. Ensaios: **m1**: massa (Fe-SMT) = 0,75 g; **m2**: massa (Fe-SMT) = 1,50 g; **m3**: massa (Fe-SMT) = 3,00 g. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 97,94 mM de H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm); **B3** = UV-C (254 nm) + 1,50 g SMT.

Estes resultados revelam que para a maior massa de catalisador disponível, neste caso 3,00 g (ensaio m3), é potencializado o processo catalítico devido a uma maior disponibilidade de ferro e a conseqüente geração superior de radicais hidroxilo.

Da análise dos resultados apresentados na Tabela 3.7, é possível constatar que o aumento da massa de catalisador no processo de fotocatalise, de 0,75 g para 1,50 e 3,00 g, contribuiu para o aumento da quantidade de ferro lixiviado ao longo da reação. Contudo, na fase final do processo de tratamento verificam-se concentrações de ferro lixiviado muito próximas (3,26 mg Fe/L), e inferiores (0,14 e 0,48 mg Fe/L) ao valor limite admissível para descarga, o que nos permite concluir que a utilização de uma massa de catalisador Fe-SMT de 0,75 g, permite um melhor equilíbrio entre uma maior percentagem de remoção de COT e uma menor taxa de lixiviação de Fe.

Tabela 3.7 - Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) de acordo com a massa de catalisador adicionado (0,75 g; 1,50 g; 3,00 g).

Tempo (min)	Massa de catalisador (g)		
	0,75	1,50	3,00
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)		
15	1,85	9,45	8,70
30	2,53	11,12	12,12
60	4,93	14,69	17,60
120	5,27	18,26	9,04
180	2,53	7,79	2,88
240	0,14	3,26	0,48

Relativamente ao estudo cinético efetuado aos processos de fotocatalise com diferentes massas de catalisador Fe-SMT, obtiveram-se os valores que constam na Tabela 3.27 do capítulo 3.6. Da análise dos resultados obtidos, observa-se uma redução significativa da constante de velocidade de $1,55 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para $4,19 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, quando se aumenta a massa de catalisador utilizado de 0,75 g para 1,50 g, confirmando assim, o aumento dos valores de ferro lixiviados, bem como a diminuição na capacidade de remoção de COT. Contudo, com o aumento da massa utilizada no processo de tratamento, de 1,50 g para 3,00 g, verifica-se um aumento da velocidade da reação de $4,19 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para $7,67 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, que se traduziu na diminuição das concentrações de ferro lixiviadas e no aumento da capacidade de remoção de COT.

3.5.2.3. Variação de pH

O estudo da influência da variação do pH no processo de fotocatalise foi efetuado através da execução de três experiências distintas, nas quais foram impostas condições experimentais semelhantes, variando-se apenas o valor do pH da reação, entre pH 3,00 e pH 6,00. Os resultados experimentais obtidos são apresentados na Figura 3.15.

Neste caso, a evolução do processo de degradação da matéria orgânica e remoção de COT não é significativamente influenciada pelas condições de pH, quando este se encontra compreendido entre pH 3,00 e pH 4,00, uma vez que as percentagens de remoção de COT variam apenas entre 76,3% e 74,8%, respectivamente, após 240 minutos de reação. Contudo, com o aumento do valor de pH para 6,00, verifica-se uma diminuição da percentagem de remoção de COT para 68,2% e, portanto, uma redução da eficácia do processo de tratamento nestas condições, o que se poderá dever a uma menor quantidade de radicais OH^{\bullet} formados com o aumento do pH, e à possibilidade de precipitação do Fe lixiviado em solução.

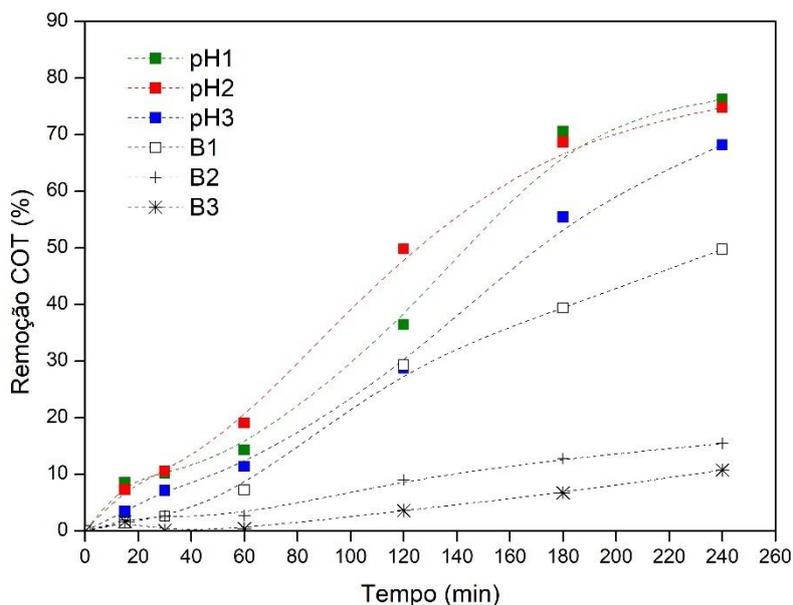


Figura 3.15 - Efeito que o pH inicial da solução exerce na percentagem de remoção de COT (Fe-SMT). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$; massa (Fe-SMT) = 1,50 g. Ensaio: **pH1**: pH = 3,00; **pH2**: pH = 4,00; **pH3**: pH = 6,00. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 97,94 mg/L H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm); **B3** = UV-C (254 nm) + 1,50 g SMT.

No que diz respeito aos resultados obtidos relativamente à lixiviação de Fe a partir do catalisador Fe-SMT (Tabela 3.8), é possível observar uma diminuição das concentrações de Fe em solução de pH 3,00 (3,26 mg Fe/L) para pH 4,00 (0,81 mg Fe/L), após 240 minutos de reação, seguida de um aumento das mesmas de pH 4,00 para pH 6,00 (5,70 mg Fe/L). Deste modo conclui-se que utilização de um valor de pH superior, não contribui de forma positiva para o aumento da capacidade de degradação da matéria orgânica do efluente vinícola, e ainda é responsável pelo aumento das concentrações de Fe lixiviado. Por outro lado, a utilização de um valor de pH de 4,00 contribui para um melhor compromisso entre a percentagem de COT removido e a menor concentração de ferro lixiviado.

Tabela 3.8 - Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) de acordo com o pH inicial (3,00; 4,00; 6,00).

Tempo (min)	pH		
	3,00	4,00	6,00
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)		
15	9,45	5,09	11,21
30	11,12	5,40	9,53
60	14,69	6,31	9,22
120	18,26	6,93	9,83
180	7,79	3,56	7,39
240	3,26	0,81	5,70

Do estudo cinético realizado aos processos de tratamento com o catalisador Fe-SMT, que ocorreram a diferentes pHs iniciais, que constam na tabela 3.26 do capítulo 3.6, verificou-se que a reação mais rápida ocorreu para um pH inicial de 4,00 ($3,12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Da análise das constantes obtidas, observou-se um aumento da constante de velocidade de $4,19 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para $3,12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, quando se aumentou o pH inicial da reação de 3,00 para 4,00, sugerindo estar relacionada com a diminuição da concentração de ferro lixiviado que se verificou nestes pHs. Por outro lado, com o aumento do pH inicial da reação de 4,00 para 6,00, observou-se uma diminuição da constante de velocidade de $3,12 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para $6,81 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$, que coincidiu com um aumento na concentração de ferro lixiviado.

3.5.2.4. Ciclos de regeneração

A avaliação da atividade do catalisador a longo prazo foi efetuada através da realização de ciclos de regeneração consecutivos, durante os quais o catalisador foi recuperado e reutilizado ao longo de 3 ciclos. A evolução da percentagem de remoção de COT ao longo do tempo, para cada um dos ciclos envolvidos, encontra-se representada na Figura 3.16 e na Tabela 3.9.

Através dos resultados experimentais obtidos, verifica-se uma ligeira perda de atividade do catalisador Fe-SMT, ao longo dos ciclos em estudo, o que se refletiu na perda de eficácia na degradação dos compostos orgânicos que constituem o efluente vinícola e, conseqüentemente, na remoção de COT ao longo do processo de fotocatalise. Deste modo, atingiu-se uma taxa de remoção de COT máxima após o 1º ciclo, 76,3%, havendo perda de 3,7% após o 2º ciclo, e 10,5% após o 3º ciclo de regeneração.

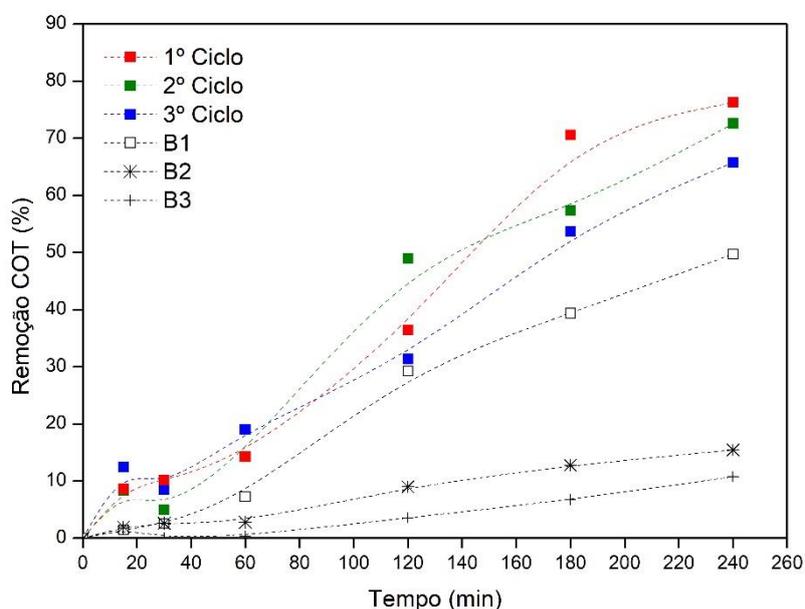


Figura 3.16 - Evolução do processo de degradação de matéria orgânica ao longo do tempo, para os três ciclos de regeneração testados (Fe-SMT). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$; massa (Fe-SMT) = 1,50 g; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 97,97 mM H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm); **B3** = UV-C (254 nm) + 1,50 g SMT.

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

Tabela 3.9 - Percentagem de matéria orgânica degradada aos 240 minutos, para os três ciclos de regeneração testados, e respectivas perdas.

Ciclos	Remoção (%)
1º	76,28
2º	72,55
3º	65,76
1º para 2º	- 3,73
2º para 3º	- 6,79
1º para 3º	- 10,52

Os resultados relativos à concentração de Fe lixiviado ao longo do tempo encontram-se resumidos na Tabela 3.10, e revelam um comportamento inconstante no que diz respeito às concentrações de Fe libertado pelo catalisador Fe-SMT, ao longo dos diferentes ciclos. Nos primeiros dois ciclos de regeneração, observa-se que na fase inicial dos processos as concentrações de Fe são idênticas. Contudo, a evolução destas ao longo de ambos os ciclos é distinta, verificando-se apenas uma diminuição significativa das concentrações de Fe ao longo do 1º ciclo, permanecendo as mesmas constantes ao longo do 2º ciclo, o que indica que a matéria orgânica previamente adsorvida na superfície interna do catalisador, não sofreu degradação total e, conseqüentemente, não permitiu a entrada do Fe lixiviado na sua estrutura.

Este comportamento é caracterizado por parâmetros cinéticos distintos entre ambos os ciclos (Tabela 3.29 do capítulo 3.6), observando-se uma redução significativa da constante de velocidade no 2º ciclo, de $4,19 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para $1,60 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, o que confirma que de facto existiu alguma perda de atividade do catalisador no 2º ciclo, contribuindo para a redução da extensão e velocidade da reação fotocatalítica nestas condições.

Entre os primeiros dois ciclos e o 3º ciclo constata-se uma redução bastante significativa dos níveis de Fe libertados para o sistema pelo catalisador Fe-SMT, os quais evoluem para concentrações muito próximas do valor limite admissível para descarga, na fase final do processo. Em termos cinéticos observa-se um aumento significativo da velocidade de reação, de $1,60 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ para $1,11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, apesar da redução da atividade do catalisador em relação aos primeiros dois ciclos, resultando na redução da percentagem de remoção de COT para 65,76%.

Tabela 3.10 – Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) para cada um dos três ciclos efetuados.

Tempo (min)	Ciclos de regeneração		
	1°	2°	3°
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)		
15	9,45	13,92	2,25
30	11,12	13,48	5,50
60	14,69	16,73	3,23
120	18,26	19,11	4,14
180	7,79	15,65	4,07
240	3,26	15,87	3,20

3.5.3. Catalisador Fe-ZEO

3.5.3.1. Variação da concentração de H₂O₂

Com o objetivo de avaliar a influência que o H₂O₂ exerce na capacidade de degradação da matéria orgânica, realizaram-se três ensaios em condições experimentais semelhantes, variando apenas a quantidade de H₂O₂ adicionado inicialmente à reação (29,38 mM, 58,76 mM e 97,94 mM). Na Figura 3.18 apresentam-se os resultados obtidos, e é possível observar um aumento da capacidade de degradação de matéria orgânica com o aumento da concentração de H₂O₂ adicionado. É ainda possível observar, perfis de remoção de COT idênticos, ao longo do processo, quando se utilizaram concentrações de H₂O₂ de 58,76 mM e 97,94 mM, tendo-se obtido percentagens de remoção de COT de 71,5 %, e 79,9 %, respetivamente. Com a adição de 29,38 mM de H₂O₂, obtém-se o processo de tratamento com menor percentagem de remoção de COT, nomeadamente, 63,7 %. Através da análise dos resultados, concluímos que, a concentração de H₂O₂ adicionado que mais promove o processo de oxidação e degradação da matéria orgânica do efluente vinícola, aplicando o catalisador Fe-ZEO ao processo de fotocatalise, corresponde a 97,94 mM. Comparando com o catalisador Fe-SMT, constata-se que neste caso não se verificou uma redução na remoção de COT associada a um possível efeito “*Scavenging*”, com o aumento da concentração de H₂O₂ em solução, o que sugere que o catalisador utilizado durante o processo de tratamento é o responsável por este comportamento. As principais diferenças entre ambos os catalisadores em estudo residem no facto do comportamento de lixiviação de Fe ser distinto. Ou seja, verifica-se um aumento das

concentrações de Fe lixiviado pelo catalisador Fe-ZEO com o aumento da concentração de H_2O_2 para 97,94 mM (Tabela 3.11), e uma diminuição das mesmas quando se utiliza o catalisador Fe-SMT. Deste modo, o aumento da quantidade de Fe em solução promove a geração de radicais $HO\cdot$ e, conseqüentemente, a oxidação da matéria orgânica.

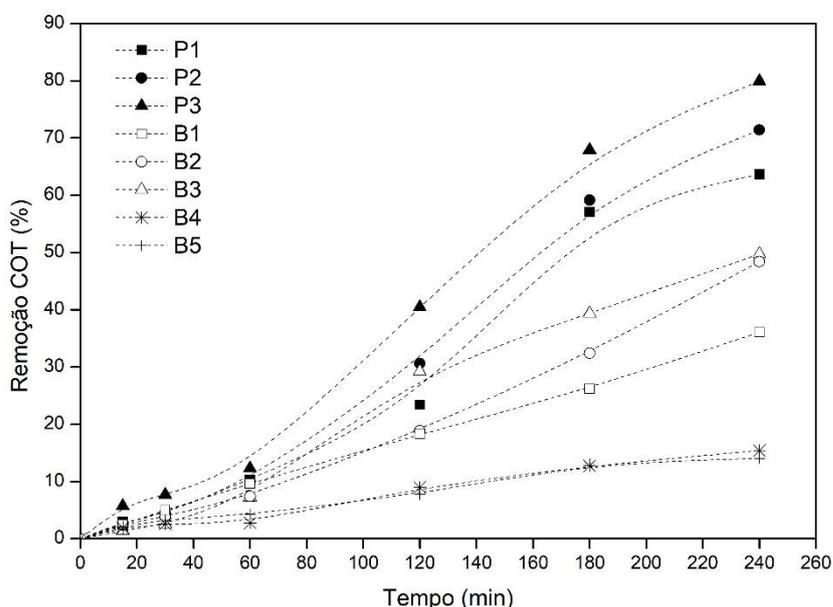


Figura 3.17 - Efeito da concentração do peróxido de hidrogênio adicionado inicialmente, na percentagem de remoção de COT (Fe-ZEO). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[COT]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; massa (Fe-ZEO) = 1,50 g; $pH_{\text{inicial}} = 3,00$. Ensaios: **P1**: $[H_2O_2] = 29,38 \text{ mM}$, **P2**: $[H_2O_2] = 58,76 \text{ mM}$; **P3**: $[H_2O_2] = 97,94 \text{ mM}$. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 29,38 mM H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm) + 58,76 mM H_2O_2 ; **B3** = UV-C (254 nm) + 97,94 mM H_2O_2 ; **B4** = UV-C (254 nm) + 1,50 g ZEO; **B5** = UV-C (254 nm).

De um modo geral, os valores de lixiviação de Fe revelam um comportamento inconstante perante a adição de diferentes quantidades de H_2O_2 (Tabela 3.11). Para uma concentração de 29,38 mM de H_2O_2 adicionada, as concentrações de Fe observadas no início do processo de tratamento são baixas e de acordo com o limite de descarga exigido (2,00 mg Fe/L), contudo, verifica-se um aumento das mesmas ao longo da reação, registrando-se uma concentração final de 4,25 mg Fe/L, que corresponde a mais do dobro do valor limite de descarga. Relativamente à adição de 58,76 mM de H_2O_2 , observamos de um modo geral, que as concentrações de Fe lixiviadas durante o processo de oxidação fotocatalítica são sempre inferiores ao valor limite de descarga, obtendo-se uma concentração de 0,48 mg Fe/L aos 240 minutos de reação. Para uma adição de 97,94 mM de H_2O_2 , as concentrações de Fe observadas são elevadas até aos 120 minutos do processo de tratamento, tempo a partir do qual, se verifica

uma redução significativa das mesmas, terminando a reação com uma concentração de Fe lixiviado de acordo com o valor limite de descarga (1,36 mg Fe/L).

Relativamente à adição de 58,76 mM de H₂O₂, observamos de um modo geral, que as concentrações de Fe lixiviadas durante o processo de oxidação fotocatalítica são sempre inferiores ao valor limite de descarga, obtendo-se uma concentração de 0,48 mg Fe/L aos 240 minutos de reação. Para uma adição de 97,94 mM de H₂O₂ as concentrações de Fe observadas são elevadas até aos 120 minutos do processo de tratamento, tempo a partir do qual, se verifica uma redução significativa das mesmas, terminando a reação com uma concentração de Fe lixiviado de acordo com o valor limite de descarga (1,36 mg Fe/L).

Tabela 3.11 – Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) ao longo da experiência de acordo com a quantidade de H₂O₂ adicionado (29,38 mM; 58,76 mM; 97,94 mM).

Tempo (min)	Variação concentração de H ₂ O ₂ (mM)		
	29,38	58,76	97,94
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)		
15	0,14	0,14	3,26
30	0,14	0,00	4,21
60	0,82	0,82	6,36
120	3,22	1,85	8,74
180	4,25	1,16	1,12
240	4,25	0,48	1,36

De acordo com os resultados obtidos, é possível constatar que apesar de uma concentração de H₂O₂ de 97,94 mM ter contribuído para uma maior percentagem de COT removido, a concentração de 58,76 mM de H₂O₂ foi a que deu origem ao valor mais baixo de lixiviação de Fe (0,48 mg/L), após 240 minutos de reação. Contudo, ambas as concentrações de Fe lixiviado obtidas cumprem com o valor limite de descarga estabelecido.

Através da análise das constantes de velocidade obtidas no estudo cinético realizado para os vários ensaios fotocatalíticos (Tabela 3.26 do capítulo 3.6) observam-se velocidades de reação muito idênticas para uma adição de 29,38 mM de H₂O₂ e de 58,76 mM de H₂O₂ respetivamente, $5,40 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ e $5,59 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$, o que se traduz num comportamento de remoção de COT, ao longo de todo o processo de tratamento, muito semelhante para ambas as

concentrações de H_2O_2 . Entre a adição de 58,76 mM e 97,94 mM de H_2O_2 constata-se um ligeiro aumento da velocidade de reação, para um valor de $1,49 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$.

3.5.3.2. Variação da massa de catalisador

A influência da massa de catalisador Fe-ZEO utilizada durante os processos foto-Fenton foi avaliada através da realização de três experiências em condições experimentais idênticas, nas quais se adicionaram diferentes massas de catalisador (0,75 g; 1,50 g; 3,00 g). A evolução do processo de tratamento encontra-se representada na Figura 3.19. Através da análise dos resultados experimentais obtidos, observa-se que, quando se utilizaram massas de catalisador de 0,75 g e 3,00 g, os perfis de remoção de COT ao longo do processo foram semelhantes, tendo-se obtido percentagens de remoção de COT de 59,5 % e 52,5 %, respetivamente. No entanto, com a adição de uma massa de catalisador de 1,50 g, que representa um valor de massa intermédio na região de estudo, observa-se um aumento significativo da capacidade de degradação de matéria orgânica, e consequentemente, um aumento da percentagem de remoção de COT para 79,9 %. Assim, a massa de catalisador Fe-ZEO que favorece o processo de oxidação e degradação da matéria orgânica do efluente vinícola, durante o processo de fotocatalise, corresponde a 1,50 g.

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

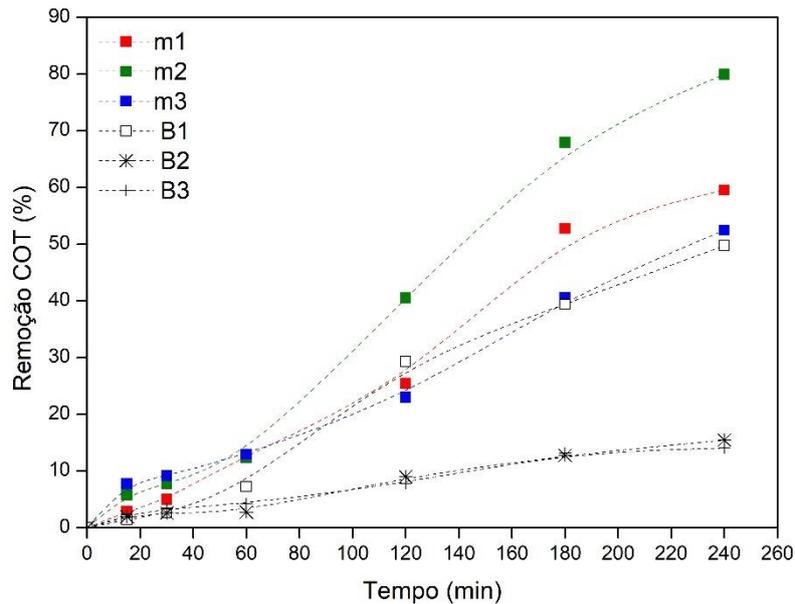


Figura 3.18 - Efeito da massa de catalisador utilizado na percentagem de remoção de COT (Fe-ZEO). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$. Ensaio: **m1**: massa (Fe-ZEO) = 0,75 g; **m2**: massa (Fe-ZEO) = 1,50 g; **m3**: massa (Fe-ZEO) = 3,00 g. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 97,94 mM de H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm); **B3** = UV-C (254 nm) + 1,50 g ZEO.

Relativamente aos níveis de Fe lixiviado a partir do catalisador Fe-ZEO (Tabela 3.12), é de se notar que utilizando massas de catalisador de 0,75 g e 3,00 g as concentrações de Fe lixiviado foram, ao longo de ambos os processos de tratamento, inferiores ao valor limite admissível para descarga (2,00 mg/L). No caso do processo de foto-Fenton que ocorreu com uma massa de catalisador de 1,50 g, verificou-se uma oscilação nas concentrações de Fe libertado ao longo da reação, atingindo-se concentrações até 8,74 mg Fe/L. A partir dos 180 minutos de reação estas encontravam-se, contudo, em conformidade com o valor limite de descarga, tendo-se obtido 1,36 mg Fe/L na fase final do processo de tratamento do efluente vinícola. Neste sentido, é possível concluir que a utilização de uma massa de catalisador Fe-ZEO de 1,50 g, contribui para um melhor equilíbrio entre a percentagem de remoção de COT e a taxa de lixiviação de Fe.

Tabela 3.12 – Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) de acordo com a massa de catalisador utilizado (0,75 g; 1,50 g; 3,00 g).

Tempo (min)	Massa (g)		
	0,75	1,50	3,00
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)		
15	0,81	3,26	1,75
30	0,81	4,21	1,54
60	1,12	6,36	1,54
120	1,73	8,74	1,13
180	1,27	1,12	1,13
240	0,66	1,36	1,13

Através do estudo cinético realizado para os processos de tratamento utilizando diferentes massas de catalisador Fe-ZEO, cujos resultados encontram-se sumarizados na Tabela 3.27 do capítulo 3.6, constata-se que existe uma relação direta entre a remoção de COT, a concentração de ferro lixiviado e a velocidade das reações fotocatalíticas. Neste sentido, a reação que apresentou maior quantidade de Fe libertado e maior percentagem de COT removido (processo de tratamento com 1,50 g de catalisador) corresponde a uma menor constante de velocidade, $1,49 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$. Do mesmo modo, as reações que utilizaram 0,75 g e 3,00 g de catalisador Fe-ZEO, apresentaram valores de Fe libertados inferiores ao valor limite admissível para descarga, e conseqüentemente constantes de velocidade ligeiramente superiores, $8,91 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ e $6,52 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, respetivamente.

3.5.3.3. Variação de pH

A avaliação da influência da variação do pH no processo de oxidação foto-catalítica consistiu na realização de três experiências onde se variou o valor de pH entre 3,00 e 6,00, mantendo-se constantes as restantes condições experimentais (1,50 g Fe-ZEO e 97,94 mM H_2O_2). Os resultados experimentais associados encontram-se representados na Figura 3.20.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que a evolução do processo de fotocatalise e respetivas percentagens de remoção de COT não são afetadas de forma significativa pelas condições de pH impostas, quando este corresponde a pH 4,00 e pH 6,00, uma vez que as percentagens de remoção de COT variam apenas entre 62,6 % e 57,1 %,

respetivamente, após 240 minutos de reação. Contudo, com a diminuição do valor de pH para 3,00, verifica-se um aumento da percentagem de remoção de COT para 79,9 % e, portanto, um aumento da eficácia do processo de tratamento nestas condições, o que se poderá dever ao favorecimento da formação de radicais OH^\bullet em condições mais ácidas.

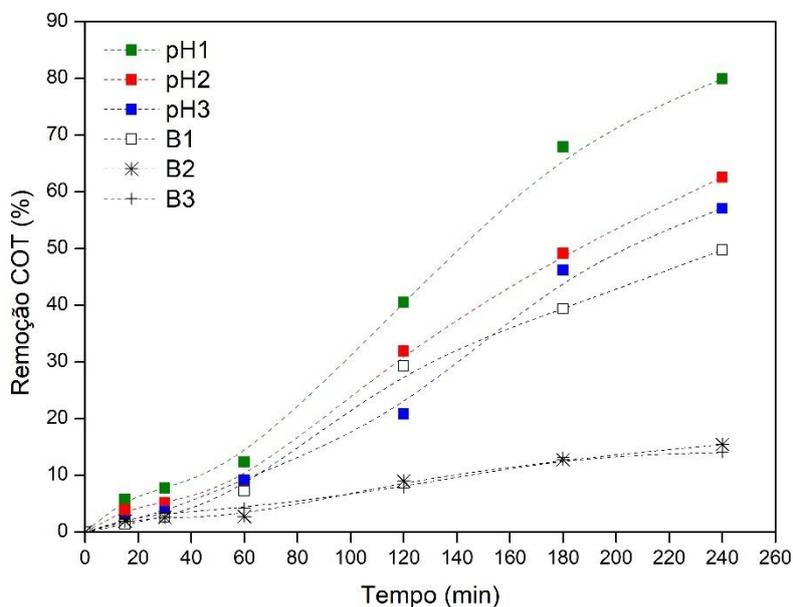


Figura 3.19 - Efeito que o pH inicial da solução exerce na percentagem de remoção de COT (Fe-ZEO). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$; massa (Fe-ZEO) = 1,50 g. Ensaio: **pH1**: pH = 3,00; **pH2**: pH = 4,00; **pH3**: pH = 6,00. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 97,94 mg/L H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm); **B3** = UV-C (254 nm) + 1,50 g ZEO.

No que diz respeito aos resultados obtidos relativamente à lixiviação de Fe a partir do catalisador Fe-ZEO (Tabela 3.13), é possível observar uma diminuição das concentrações de Fe em solução de pH 3,00 (1,36 mg Fe/L) para pH 4,00 (1,13 mg Fe/L), após 240 minutos de reação, seguida de um aumento das mesmas de pH 4,00 para pH 6,00 (2,17 mg Fe/L).

Deste modo, é possível constatar que a utilização de um valor de pH de 3,00 contribui para um melhor compromisso entre a percentagem de COT removido e a menor concentração de Fe lixiviado.

Tabela 3.13 - Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) de acordo com o pH inicial (3,00; 4,00; 6,00).

Tempo (min)	pH		
	3,00	4,00	6,00
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)		
15	3,26	2,17	3,42
30	4,21	2,38	3,21
60	6,36	1,75	3,00
120	8,74	2,79	2,58
180	1,12	2,17	2,38
240	1,36	1,13	2,17

No que diz respeito ao estudo cinético, obtiveram-se as constantes de velocidade apresentadas na Tabela 3.28 do capítulo 3.6. Da análise das mesmas, verifica-se um ligeiro aumento da velocidade de reação, de $1,49 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ para $7,30 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, com o aumento do valor de pH inicial de 3,00 para 4,00, seguido de uma diminuição significativa da velocidade de reação para $4,42 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$, com a variação do pH de 4,00 para 6,00.

3.5.3.4. Ciclos de regeneração

A evolução da atividade do catalisador Fe-ZEO ao longo de 3 ciclos consecutivos de experiências de oxidação fotocatalítica foi acompanhada pelas percentagens de remoção de COT ao longo do tempo. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.21 e Tabela 3.14.

Através da análise dos mesmos, observa-se uma perda significativa de atividade do catalisador Fe-ZEO, do 1º ciclo para os ciclos posteriores, o que se refletiu na perda de eficácia na degradação dos compostos orgânicos que constituem o efluente vinícola e, conseqüentemente, na remoção de COT ao longo do processo de foto-catálise. Assim, atingiu-se uma taxa de remoção de COT máxima após o 1º ciclo, 79,9 %, havendo perda de 22,8 % após o 2º ciclo, e 1,3 % após o 3º ciclo de regeneração. Neste caso, a perda de atividade observada poderá estar relacionada com as concentrações elevadas de Fe em solução ao longo do primeiro ciclo, uma vez que se observa uma redução significativa das mesmas ao longo dos ciclos posteriores e, conseqüentemente, uma diminuição da eficácia do processo (Tabela 3.14).

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

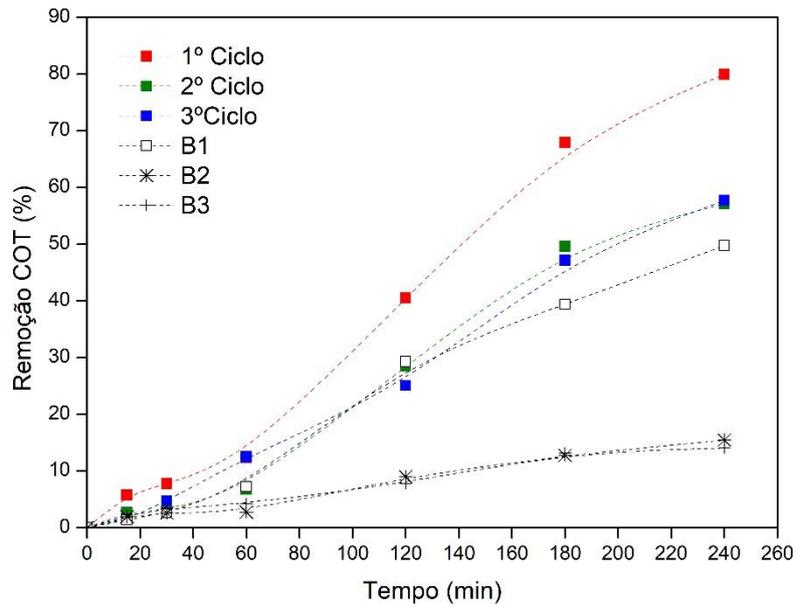


Figura 3.20 - Evolução do processo de degradação de matéria orgânica ao longo do tempo, para os três ciclos de regeneração testados (Fe-ZEO). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$; massa (Fe-ZEO) = 1,50 g; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 97,97 mM H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm); **B3** = UV-C (254 nm) + 1,50 g ZEO.

Tabela 3.14 - Percentagem de matéria orgânica degradada aos 240 minutos, para os três ciclos de regeneração testados, e respectivas perdas.

Ciclos	Remoção COT (%)
1º	79,94
2º	57,16
3º	55,86
1º para 2º	- 22,78
2º para 3º	- 1,30
1º para 3º	- 24,08

Tabela 3.15 - Concentrações de Fe (em mg/L) lixiviado para cada ciclo.

Tempo (min)	Ciclos		
	1º	2º	3º
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)		
15	3,26	1,27	3,16
30	4,21	1,73	3,20
60	6,36	2,03	3,97
120	8,74	3,10	4,17
180	1,12	1,42	2,15
240	1,36	1,57	1,69

Através do estudo cinético realizado aos processos de oxidação fotocatalítica para os três ciclos de regeneração do catalisador Fe-ZEO, as constantes de velocidade obtidas (Tabela 3.29 do capítulo 3.6) indicam que do 1º ciclo para o 2º ciclo houve um aumento da velocidade de reação de $1,49 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ para $9,78 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, acompanhado pela diminuição das concentrações de Fe em solução (Tabela 3.15), seguido da diminuição da velocidade de reação de $9,78 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ para $2,35 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ entre o 2º ciclo e o 3º ciclo de regeneração.

3.5.4. Catalisador Al-Fe-SMT pil.

3.5.4.1. Variação da concentração de H₂O₂

O estudo da influência da concentração de H₂O₂ no processo de degradação da matéria orgânica do efluente vinícola e consequente remoção de COT, foi efetuado através de três ensaios que se realizaram em condições experimentais idênticas (1,50 g Al-Fe-SMT pil.; pH=3,00), variando apenas a quantidade de H₂O₂ adicionado inicialmente à reação (29,38 mM; 58,76 mM e 97,94 mM). Na Figura 3.22 estão expressos os resultados obtidos, e é possível observar um aumento da capacidade de degradação de matéria orgânica com o aumento da concentração de H₂O₂ de 29,38 mM para 58,76 mM e 97,94 mM, verificando-se o aumento sucessivo das percentagens de remoção de COT, nomeadamente, 44,9 %, 60,7 %, e 67,1 %, após 240 minutos de reação. Neste caso, à semelhança do que se observou para o catalisador Fe-ZEO, verifica-se que o aumento da concentração de H₂O₂ contribuiu para uma maior

eficácia no processo de degradação de matéria orgânica por oxidação, uma vez que este contribuiu para a formação de uma maior quantidade de radicais HO•.

Do ponto de vista da capacidade de degradação e remoção de COT ao longo dos processos de oxidação fotocatalítica verifica-se, comparativamente aos catalisadores Fe-SMT e Fe-ZEO, uma redução significativa das percentagens de remoção de COT nas diversas condições experimentais impostas. Este facto deve-se essencialmente ao processo de imobilização de Fe na estrutura do catalisador, uma vez que no caso do Al-Fe-SMT pil. envolveu um processo de maior complexidade (pilarização), que se traduziu em desvantagens mas também em vantagens para os processos em estudo, principalmente no que diz respeito ao aumento da porosidade e área de contacto com o catalisador, e à elevada capacidade de retenção do mesmo na estrutura do mineral argiloso.

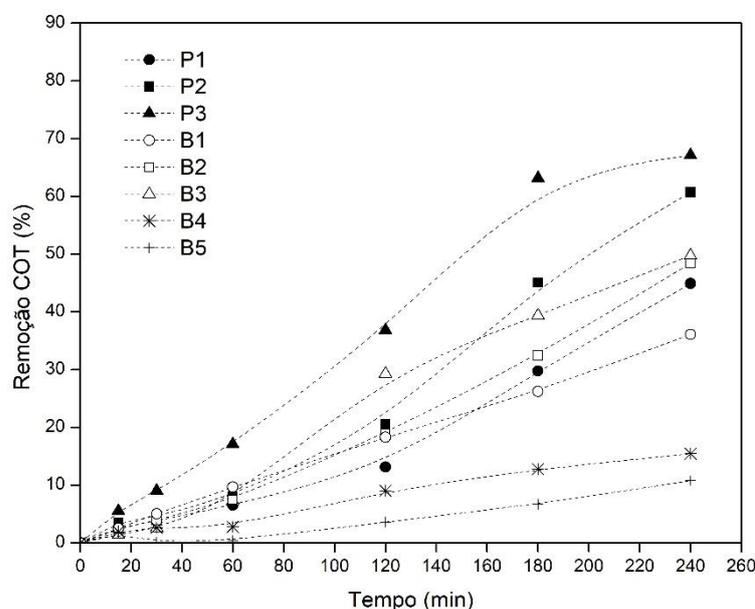


Figura 3.21 - Efeito da concentração do peróxido de hidrogénio adicionado inicialmente, na percentagem de remoção de COT (Al-Fe-SMT). Condições do ensaio: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; massa (Al-Fe-SMT) = 1,50 g; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$. Ensaio: **P1**: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 29,38 \text{ mM}$; **P2**: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 58,76 \text{ mM}$; **P3**: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 29,38 mM H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm) + 58,76 mM H_2O_2 ; **B3** = UV-C (254 nm) + 97,94 mM H_2O_2 ; **B4** = UV-C (254 nm) + 1,50 g SMT; **B5** = UV-C (254 nm).

As concentrações de Fe lixiviado pelo catalisador Al-Fe-SMT pil. encontram-se resumidas na Tabela 3.6. É de se notar que estas são, de um modo geral, muito reduzidas e sempre inferiores ao valor limite de descarga (2,00 mg Fe/L). Contudo, são também dependentes das condições experimentais impostas, ou seja, diminuem ligeiramente com o

aumento da concentração de H₂O₂ adicionado inicialmente. Deste modo, a maior concentração de Fe lixiviado, 1,53 mg/L foi obtida para uma concentração de 29,38 mM de H₂O₂, tendo evoluído para níveis indetetáveis com o aumento de concentração de H₂O₂ para 97,94 mM.

De um modo geral, é possível concluir que as alterações estruturais resultantes do processo de pilarização do catalisador Al-Fe-SMT pil. contribuíram de forma muito positiva para a sua eficácia, principalmente no que diz respeito à sua estabilidade e capacidade de retenção do metal na sua estrutura. Apesar da capacidade de remoção máxima de COT reduzir ligeiramente para 67,1% (240 min, 97,94 mM H₂O₂) com a utilização deste catalisador, não se verifica qualquer lixiviação de Fe em solução, o que é extremamente positivo para rentabilidade do processo, uma vez que não será necessário a aplicação de um procedimento adicional para a sua remoção no final do processo.

No que diz respeito à cinética do processo de fotocatalise realizado nestas condições, observa-se uma relação direta entre o aumento da velocidade de reação e o aumento da capacidade de remoção de COT com o aumento da concentração de H₂O₂ introduzida. Assim, para uma adição de 29,38 mM, 58,76 mM e 97,94 mM de H₂O₂, obteve-se como constantes de velocidade, $2,89 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$, $3,50 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ e $1,65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respetivamente.

Tabela 3.16 - Variação da concentração de Fe lixiviado (em mg/L) ao longo da experiência de acordo com a quantidade de H₂O₂ adicionado (29,38 mM; 58,76 mM; 97,94 mM).

Tempo (min)	Variação da concentração de H ₂ O ₂ (mM)		
	29,38	58,76	97,94
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)		
15	0,00	0,00	0,00
30	0,00	0,00	0,00
60	0,00	0,00	0,00
120	0,14	0,00	0,00
180	1,53	0,84	0,00
240	1,53	0,60	0,00

3.5.4.2. Variação da massa de catalisador

Com o intuito de se estudar a variação da massa de catalisador Al-Fe-SMT pil. durante os processos de fotocatalise, realizaram-se experiências nas quais se utilizou 0,75 g, 1,50 g e 3,00 g de catalisador, mantendo fixas as restantes condições experimentais ao longo do processo de tratamento ($[H_2O_2] = 97,94 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3,00$). A evolução do processo de tratamento encontra-se representada na Figura 3.23.

Os resultados experimentais obtidos indicam, de um modo geral, que a eficácia do processo de oxidação fotocatalítica é dependente da massa de catalisador Al-Fe-SMT pil. adicionada ao sistema, e que a relação entre a capacidade de remoção de COT é inversamente proporcional ao aumento de massa de catalisador no processo. De um modo concreto, obtêm-se percentagens de remoção de COT idênticas, 72,2 % e 67,1 %, quando se utilizam massas de catalisador de 0,75 g e 1,50 g, respetivamente, e uma redução significativa para 60,7 % com o aumento da massa de Al-Fe-SMT pil. para 3,00 g. Deste modo, é possível constatar que a massa de catalisador Al-Fe-SMT pil. que potencia o processo de oxidação e consequente degradação da matéria orgânica do efluente vinícola, durante o processo de fotocatalise, corresponde a 0,75 g.

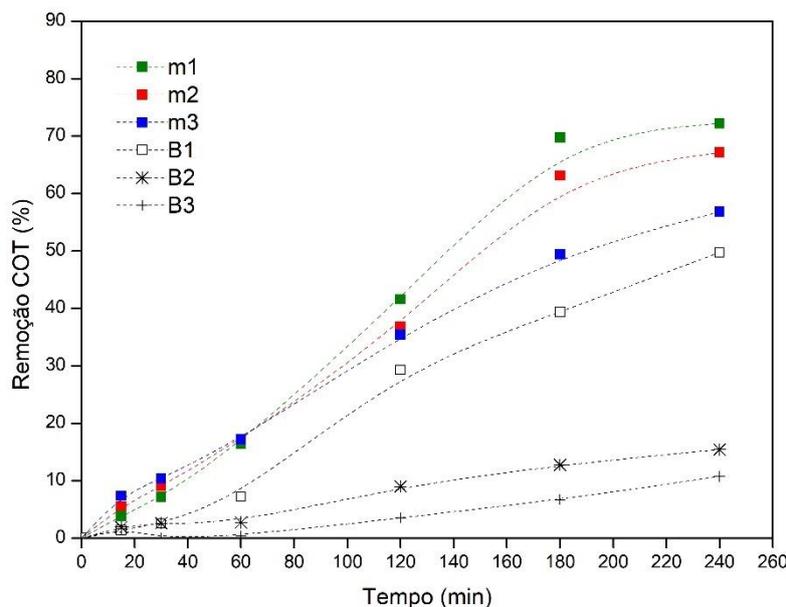


Figura 3.22 - Efeito da massa de catalisador utilizado na percentagem de remoção de COT (Al-Fe-SMT). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[COT]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; $[H_2O_2] = 97,94 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$. Ensaio: **m1**: massa (Al-Fe-SMT) = 0,75 g; **m2**: massa (Al-Fe-SMT) = 1,50 g; **m3**: massa (Al-Fe-SMT) = 3,00 g. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 97,94 mM de H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm); **B3** = UV-C (254 nm) + 1,50 g SMT.

Comparando os resultados obtidos pelo catalisador Al-Fe-SMT pil. com os catalisadores Fe-SMT e Fe-ZEO, observa-se que para os catalisadores que apresentam menores níveis de lixiviação de Fe (Fe-ZEO e Al-Fe-SMT pil.), o aumento das suas massas afeta negativamente a difusão da radiação UV no sistema fotocatalítico, dificultando a interação entre o Fe imobilizado e a radiação. Por outro lado, verifica-se que utilizando o catalisador Fe-SMT há um aumento da eficácia de degradação, com o aumento da sua massa, o que muito provavelmente se deve ao aumento da concentração de Fe lixiviado em solução e, conseqüente, ao aumento da interação entre a radiação UV e o metal catalisador.

Da análise dos resultados obtidos na Tabela 3.17, é possível constatar que o aumento da massa de catalisador no processo de fotocatalise, não influenciou o aumento da concentração de Fe lixiviado ao longo da reação, uma vez que estas são sempre inferiores a 0,50 mg/L e cumprem com o valor limite admissível para descarga. Neste sentido, é possível concluir que a utilização de uma massa de catalisador Al-Fe-SMT pil. de 0,75, permite um melhor equilíbrio entre uma maior percentagem de remoção de COT e uma menor taxa de lixiviação de Fe.

Relativamente ao estudo cinético realizado, obtiveram-se as constantes que constam na Tabela 3.27 do capítulo 3.6. Através da análise das mesmas, observa-se que a velocidade da reação é igual, nomeadamente $1,65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para um processo de tratamento que utilize 0,75 g ou 1,50 g de catalisador. Observa-se ainda, um ligeiro aumento da velocidade de reação para $3,69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, quando se aumenta a massa de catalisador utilizado de 1,50 g para 3,00 g.

Tabela 3.17 - Concentrações de Fe (em mg/L) de acordo com a massa de catalisador utilizado (0,75 g; 1,50 g; 3,00 g).

Tempo (min)	Massa (g)		
	0,75	1,50	3,00
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)		
15	0,00	0,00	0,13
30	0,00	0,00	0,13
60	0,00	0,00	0,13
120	0,34	0,00	0,00
180	0,00	0,00	0,00
240	0,00	0,00	0,00

3.5.4.3. Variação de pH

A avaliação da variação do pH no processo de fotocatalise, utilizando o catalisador Al-Fe-SMT pil., foi também âmbito de estudo. Neste caso executaram-se quatro experiências distintas, nas quais foram impostas condições experimentais semelhantes, variando-se apenas o valor do pH da reação, entre pH 3,00 e pH 7,00.

Os resultados experimentais obtidos são apresentados na Figura 3.24 e indicam que, nestas condições, a evolução do processo de degradação da matéria orgânica e remoção de COT não é significativamente influenciada pelas condições de pH, quando este se encontra compreendido entre pH 3,00 e pH 6,00, uma vez que as percentagens de remoção de COT variam apenas entre 67,1 % e 64,2 %, respetivamente, após 240 minutos de reação. Contudo, com o aumento do valor de pH para 7,00, verifica-se uma diminuição da percentagem de remoção de COT para 55,4 % e, portanto, uma redução da eficácia do processo de tratamento nestas condições.

Os resultados obtidos nestas condições são de extrema relevância uma vez que um dos principais objetivos do presente trabalho consiste no alargamento da gama de trabalho para valores de pH mais próximos da neutralidade, e na imobilização eficaz de Fe de forma a prevenir processo de precipitação nestas condições. Neste caso, o catalisador Al-Fe-SMT pil. permite cumprir com ambos os requisitos mencionados, e a sua utilização reduz a necessidade da realização de um tratamento adicional no efluente, com vista à sua neutralização.

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

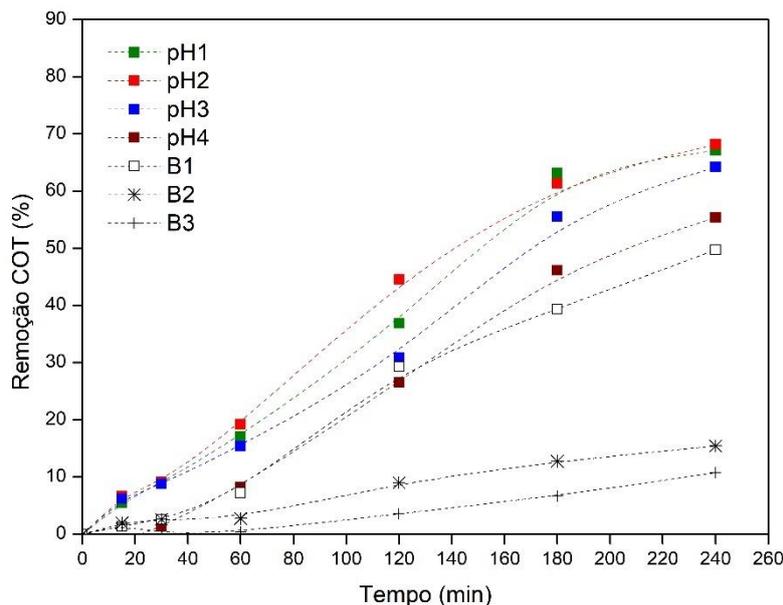


Figura 3.23 - Efeito que o pH inicial da solução exerce na percentagem de remoção de COT (Al-Fe-SMT). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$; massa (Al-Fe-SMT) = 1,50 g. Ensaio: **pH1**: pH = 3,00; **pH2**: pH = 4,00; **pH3**: pH = 6,00; **pH4**: pH = 7,00. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 97,94 mg/L H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm); **B3** = UV-C (254 nm) + 1,50 g SMT.

Relativamente aos resultados obtidos no que diz respeito à lixiviação de Fe a partir do catalisador Al-Fe-SMT pil. (Tabela 3.18), é de se notar que estes não foram significativamente afetados pela variação do valor de pH, destacando-se o facto de as concentrações de Fe lixiviado ao longo de todos os processos de tratamento terem sido sempre consideravelmente inferiores ao valor limite estabelecido para descarga. Isto revela a estabilidade conferida aos catalisadores formados após o processo de pilarização, quando submetidos a diferentes condições operacionais.

Através do estudo cinético dos processos de oxidação fotocatalítica realizados a diferentes condições de pH (Tabela 3.28 do capítulo 3.6), observa-se um ligeiro aumento da velocidade de reação quando se varia o pH inicial de 3,00 ($1,65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) para 4,00 ($3,21 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), condição para a qual se verifica a melhor percentagem de remoção de COT. Seguindo-se sucessivas diminuições das constantes de velocidade para as reações a pH 6,00 e pH 7,00, respetivamente, $3,77 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ e $7,23 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$.

Tabela 3.18 - Concentrações de Fe lixiviado (em mg/L) de acordo com o pH inicial (3,00; 4,00; 6,00 e 7,00).

Tempo (min)	pH			
	3,00	4,00	6,00	7,00
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)			
15	0,00	0,41	0,36	0,04
30	0,00	0,46	0,43	0,08
60	0,00	0,81	0,56	0,25
120	0,00	1,05	0,81	0,52
180	0,00	0,71	0,71	0,52
240	0,00	0,46	0,58	0,48

3.5.4.4. Ciclos de regeneração

O estudo da capacidade de regeneração do catalisador Al-Fe-SMT pil. a longo prazo foi efetuado através da realização de 3 ciclos de experiências de fotocatalise consecutivos. Durante este processo, o catalisador foi recuperado e reutilizado no ciclo consecutivo. A evolução da percentagem de remoção de COT ao longo do tempo, para cada um dos ciclos envolvidos, encontra-se representada na Figura 3.25 e Tabela 3.19.

Os resultados experimentais obtidos apresentam percentagens de remoção de COT idênticas, ao longo dos primeiros dois ciclos de tratamento, seguindo-se uma ligeira perda de atividade do catalisador Al-Fe-SMT pil. para o 3º ciclo, que resultou na perda de eficácia na degradação dos compostos orgânicos que constituem o efluente vinícola e, consequentemente, na remoção de COT ao longo do processo de fotocatalise. Deste modo, atingiu-se taxas de remoção de COT muito semelhantes para o 1º ciclo e 2º ciclo, respetivamente, 67,1 % e 66,4 %, havendo somente uma perda de 0,72 % após o 2º ciclo, e uma percentagem de remoção de COT de 57,9 % para o 3º ciclo de regeneração.

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

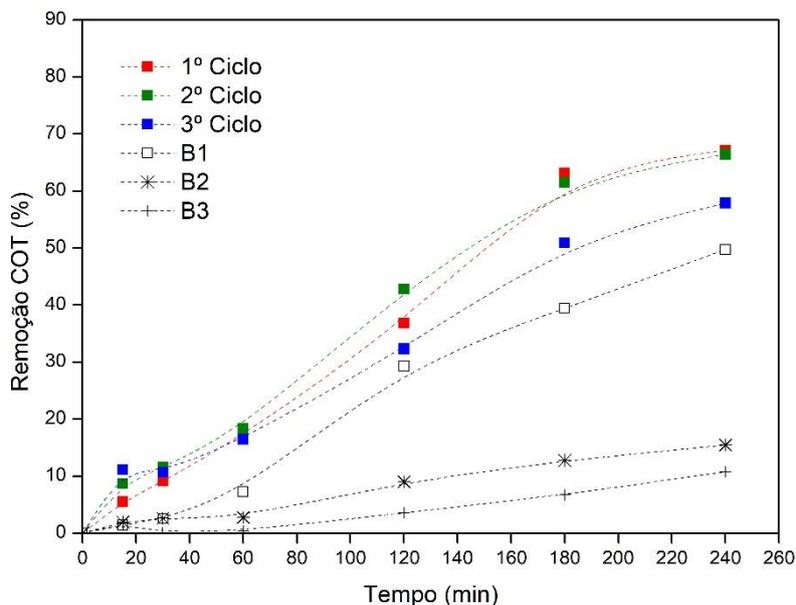


Figura 3.24 - Evolução do processo de degradação de matéria orgânica ao longo do tempo, para os três ciclos de regeneração testados (Al-Fe-SMT). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$; massa (Al-Fe-SMT) = 1,50 g; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 97,97 mM H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm); **B3** = UV-C (254 nm) + 1,50 g SMT.

Tabela 3.19 - Percentagem de matéria orgânica degradada aos 240 minutos, para os três ciclos de regeneração testados, bem como as respectivas perdas.

Ciclos	Remoção (%)
1º	67,14
2º	66,42
3º	57,88
1º para 2º	- 0,72
2º para 3º	- 8,54
1º para 3º	- 9,26

Os resultados associados à lixiviação de Fe ao longo dos ciclos de regeneração do catalisador encontram-se resumidos na Tabela 3.20, e revelam apenas um ligeiro aumento das concentrações de Fe obtidas no 2º e 3º ciclo, permanecendo, contudo, em níveis admissíveis para a descarga do efluente.

Este comportamento é caracterizado por parâmetros cinéticos idênticos para os três ciclos de regeneração (Tabela 3.29 do capítulo 3.6), uma vez que todas as constantes

apresentam a mesma ordem de grandeza, $1,65 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $3,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $2,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, para o 1º, 2º e 3º ciclo, respectivamente.

Tabela 3.20 - Concentrações de Fe (em mg/L) lixiviado para cada ciclo.

Tempo (min)	Ciclos		
	1º	2º	3º
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)		
15	0,00	0,28	0,08
30	0,00	0,28	0,02
60	0,00	0,31	0,02
120	0,00	0,18	0,47
180	0,00	0,04	0,05
240	0,00	0,00	0,00

3.5.5. Catalisador Al-Cu-SMT pil.

3.5.5.1. Variação da concentração de H_2O_2

No presente capítulo efetuou-se o estudo da influência da variação da concentração de H_2O_2 na eficácia dos processos de oxidação fotocatalíticos. Este processo consistiu numa sequência de experiências nas quais a concentração de H_2O_2 variou entre 29,38 e 97,94 mM, e as restantes condições experimentais se mantiveram constantes ao longo de toda a reação. Na Figura 3.26 são apresentados os resultados experimentais obtidos, e é possível constatar um aumento da capacidade de degradação de matéria orgânica com o aumento da concentração de H_2O_2 de 29,38 mM para 58,76 mM e 97,94mM, obtendo-se o aumento das percentagens de remoção de COT de 68,3% para 73,9 %, e para 79,3 %, respetivamente, após 240 minutos de reação. Deste modo, a concentração de H_2O_2 que melhor favorece a remoção de COT durante o processo de fotocatalise, corresponde a 97,94 mM.

Os resultados obtidos para ambos os catalisadores submetidos ao processo de pilarização, Al-Fe-SMT pil. e Al-Cu-SMT pil., encontram-se em concordância no que diz respeito à evolução da capacidade de degradação com o aumento da concentração de H_2O_2 . Contudo, as percentagens de remoção de COT são superiores utilizando o catalisador Al-Cu-SMT, para as diferentes condições operacionais impostas, o que confirma o maior poder redutor do Cu^{2+} em relação ao Fe^{3+} , uma vez que este se encontrava num estado de oxidação inferior

no início da reação, permitindo a sua oxidação imediata e consequente disponibilização de e^- para a redução do H_2O_2 e formação dos radicais $HO\bullet$.

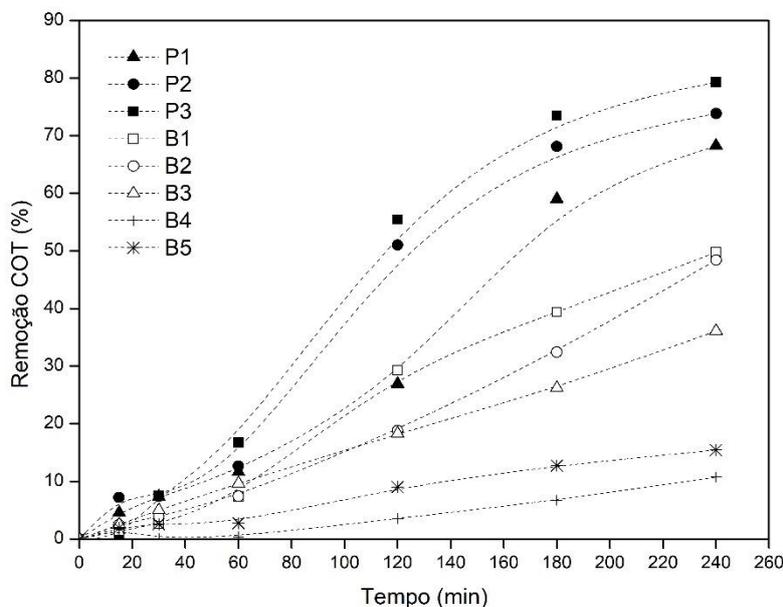


Figura 3.25 - Efeito da concentração do peróxido de hidrogênio adicionado inicialmente, na percentagem de remoção de COT (Al-Cu-SMT). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[COT]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; massa (Al-Cu-SMT) = 1,50 g; $pH_{\text{inicial}} = 3,00$. Ensaio: **P1**: $[H_2O_2] = 29,38 \text{ mM}$, **P2**: $[H_2O_2] = 58,76 \text{ mM}$; **P3**: $[H_2O_2] = 97,94 \text{ mM}$. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 29,38 mM H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm) + 58,76 mM H_2O_2 ; **B3** = UV-C (254 nm) + 97,94 mM H_2O_2 ; **B4** = UV-C (254 nm) + 1,50 g SMT; **B5** = UV-C (254 nm).

Neste caso, as concentrações de Cu determinadas são, de um modo geral, reduzidas, mas dependentes das condições experimentais impostas. Ou seja, diminuem significativamente para concentrações nulas ao longo de todo o processo, com o aumento da concentração de H_2O_2 de 58,76 mM para 97,94 mM. Por outro lado, para uma concentração de H_2O_2 de 29,38 mM e 58,76 mM, verifica-se um ligeiro aumento dos níveis de Cu lixiviado ao longo da reação, atingindo-se concentrações de 1,14 mg Cu/L e 1,32 mg Cu/L, após 240 minutos de reação, respetivamente. Neste sentido, é possível concluir que, de um modo geral, as concentrações de Cu lixiviado são ao longo dos diferentes processos em estudo, muito próximas ou inferiores ao valor limite estabelecido para descarga (1,00 mg Cu/L). É de se salientar também o facto destas se encontrarem em conformidade com o valor limite estabelecido, quando o processo de tratamento é realizado com uma concentração de H_2O_2 de 97,94 mM, ou seja, quando o processo de degradação e remoção de COT é mais satisfatório.

Os resultados associados ao estudo cinético dos processos de oxidação fotocatalítica utilizando o catalisador Al-Cu-SMT pil. e aplicando diferentes concentrações de H_2O_2 ,

encontram-se resumidos na Tabela 3.26 do capítulo 3.6. De acordo com os mesmos, observa-se um aumento significativo da velocidade da reação com o aumento da quantidade de H₂O₂ adicionado, confirmando a influência positiva que este exerce no desenvolvimento do processo catalítico. Deste modo, às concentrações de H₂O₂ de 29,38 mM, 58,76 mM e 97,94 mM correspondem respectivamente, as constantes de velocidade $6,92 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$, $2,11 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ e $2,22 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Ao longo do processo de oxidação fotocatalítica, efetuou-se ainda a determinação das concentrações de Cu lixiviado pelo catalisador Al-Cu-SMT pil. Os valores obtidos encontram-se resumidos na Tabela 3.21.

Tabela 3.21 – Concentrações de Cu lixiviado (em mg/L) ao longo da experiência de acordo com a quantidade de H₂O₂ adicionado (29,38 mM; 58,76 mM; 97,94 mM).

Tempo (min)	H ₂ O ₂ (mM)		
	29,38	58,76	97,94
	Concentração de cobre lixiviado (mg/L)		
15	0,00	0,00	0,00
30	0,00	0,10	0,00
60	0,05	0,07	0,00
120	0,31	0,80	0,00
180	0,93	1,09	0,00
240	1,14	1,32	0,00

3.5.5.2. Variação da massa de catalisador

A influência da massa de catalisador Al-Cu-SMT pil. utilizado durante os processos foto-Fenton foi também âmbito de estudo, através da realização de três experiências em condições experimentais idênticas, nas quais se variou a massa de catalisador (0,75 g; 1,50 g; 3,00 g). A evolução do processo de tratamento encontra-se representada na Figura 3.27.

Os resultados experimentais obtidos revelam perfis de remoção de COT idênticos, ao longo do processo, quando se utilizaram massas de catalisador de 0,75 g e 3,00 g, tendo-se obtido percentagens de remoção de COT de 69,4 % e 72,1 %, respectivamente. No entanto, com a adição de uma massa de catalisador Al-Cu-SMT pil. intermédia de 1,50g, observa-se um

aumento significativo da capacidade de degradação da matéria orgânica e, conseqüentemente, um aumento da percentagem de remoção de COT para 79,3 %.

Considerando os resultados experimentais obtidos por ambas as argilas pilarizadas, Al-Fe-SMT pil. e Al-Cu-SMT pil., constata-se que para ambos os casos o aumento de massa para 3,00 g não beneficia a capacidade de remoção de COT. No entanto, no caso do catalisador Al-Cu-SMT pil. a massa necessária para se atingir a melhor performance corresponde ao dobro da massa de Al-Fe-SMT pil. utilizada para este efeito. Esta situação poder-se-á justificar pelas diferentes propriedades estruturais entre ambos, nomeadamente, uma menor área superficial e menor porosidade do catalisador Al-Cu-SMT pil., que pode ter comprometido a interação entre os diferentes componentes da reação e, conseqüentemente, a sua atividade.

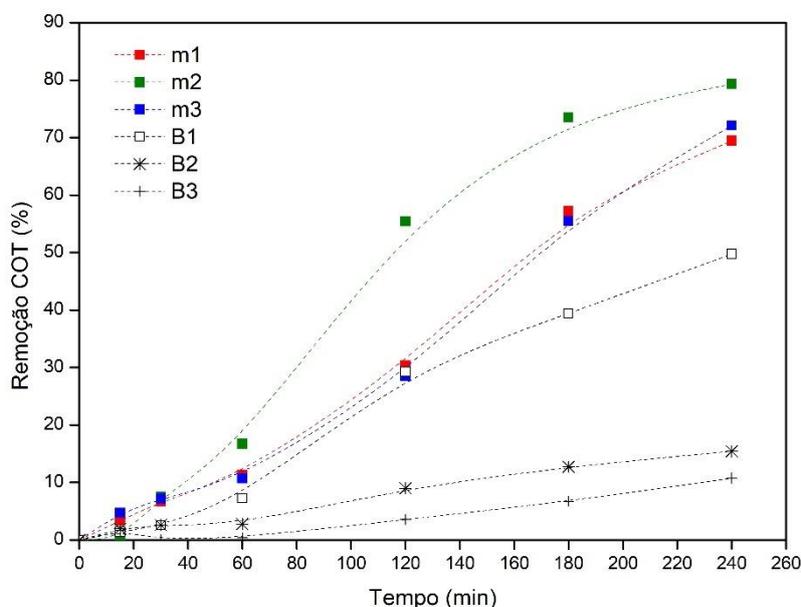


Figura 3.26 - Efeito da massa de catalisador utilizado na percentagem de remoção COT (Al-Cu-SMT).
Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$.
Ensaio: **m1**: massa (Al-Cu-SMT) = 0,75 g; **m2**: massa (Al-Cu-SMT) = 1,50 g; **m3**: massa (Al-Cu-SMT) = 3,00 g. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 97,94 mM de H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm); **B3** = UV-C (254 nm) + 1,50 g SMT.

Através da análise dos resultados obtidos na Tabela 3.22 é possível constatar, de um modo geral, que no processo de tratamento com utilização de 1,50 g de catalisador não se detetou a presença de Cu em solução ao longo de toda a reação. Por outro lado, para o processo de oxidação fotocatalítica com uma massa de catalisador de 0,75 g e de 3,00 g, inicialmente não se detetou Cu em solução, mas a concentração deste, foi aumentando ao longo da reação,

verificando-se no final da reação concentrações finais de Cu lixiviado, inferiores (0,75 mg/L - 0,75 g catalisador) e superiores (1,23 mg/L – 3,00 g catalisador) ao valor limite de descarga.

No que diz respeito à análise cinética realizada (Tabela 3.27 do capítulo 3.6), é de se notar que os processos de tratamento que obtiveram um comportamento idêntico (0,75 g e 3,00 g de catalisador), tanto a nível de remoção de COT, como de concentração de Cu lixiviado, obtiveram também, constantes de velocidade idênticas, nomeadamente, $6,07 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ (0,75 g) e $5,10 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$ (1,50 g). Por outro lado, constatou-se que a reação mais rápida ($k_1 = 2,22 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), ocorreu para o processo fotocatalítico em que se obteve uma melhor performance em termos de remoção de COT, bem como, menores concentrações de Cu lixiviado, mais concretamente, o processo em que se utilizou uma massa de 1,50 g de Al-Cu-SMT pil..

De um modo geral, é possível inferir que a utilização de uma massa de catalisador Al-Cu-SMT pil. de 1,50 g permite um melhor equilíbrio entre uma maior percentagem de remoção de COT e uma menor taxa de lixiviação de Cu.

Tabela 3.22 - Concentrações de Cu (em mg/L) lixiviado de acordo com a massa de catalisador utilizado (0,75 g; 1,50 g; 3,00 g).

Tempo (min)	Massa (g)		
	0,75	1,50	3,00
	Concentração de cobre lixiviado (mg/L)		
15	0,00	0,00	0,00
30	0,00	0,00	0,02
60	0,02	0,00	0,13
120	0,23	0,00	0,41
180	0,54	0,00	1,01
240	0,75	0,00	1,32

3.5.5.3. Variação de pH

No caso do catalisador Al-Cu-SMT pil., o estudo da influência da variação do pH no processo de fotocatalise realizou-se através da execução de quatro experiências distintas, nas quais foram impostas condições experimentais idênticas, variando-se unicamente o valor do pH da reação, entre pH 3,00 e pH 7,00. Os resultados experimentais obtidos encontram-se representados na Figura 3.28.

Perante as condições experimentais impostas, os resultados obtidos revelam que a evolução do processo de degradação da matéria orgânica e remoção de COT não é afetado de forma significativa pelas condições de pH, obtendo-se percentagens de remoção de COT semelhantes, 79,3 %, 82,0 % e 82,9 %, para os valores de pH de 3,00, 6,00 e 7,00, respetivamente, após 240 minutos de reação. Neste caso, verifica-se ainda uma ligeira diminuição da eficácia do processo de tratamento quando este ocorre a pH 4,00, obtendo-se uma remoção de COT de 73,9 %, após 240 minutos de reação.

Conforme referido anteriormente, o processo de pilarização permitiu que o catalisador Al-Fe-SMT pil. contribuísse para um aumento significativo da eficácia de remoção de carga orgânica do efluente vinícola a pHs mais próximos do neutro, permitindo uma melhor imobilização do catalisador na sua estrutura. No caso do catalisador Al-Cu-SMT pil., este efeito é ainda mais pronunciado, uma vez que, quer para pH 6,00, quer para pH 7,00, verificam-se as melhores percentagens de remoção de COT (>80 %). Isto sugere que o processo de oxidação fotocatalítica, nomeadamente a formação de radicais HO•, envolvendo o catalisador Cu, é menos sensível à variação das condições de pH.

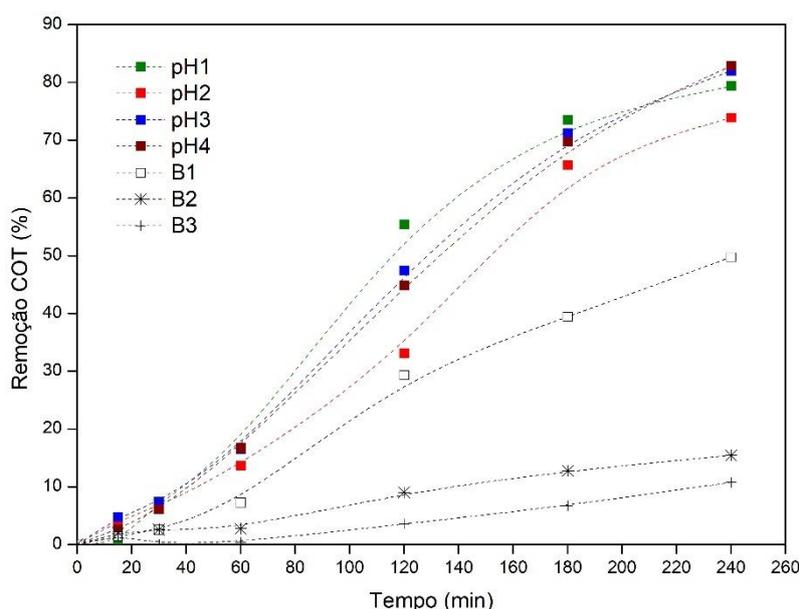


Figura 3.27 - Efeito que o pH inicial da solução exerce na percentagem de remoção de COT (Al-Cu-SMT). Condições experimentais: $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$; massa (Al-Cu-SMT) = 1,50 g. Ensaio: **pH1**: pH = 3,00; **pH2**: pH = 4,00; **pH3**: pH = 6,00; **pH4**: pH = 7,00. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 97,94 mg/L H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm); **B3** = UV-C (254 nm) + 1,50 g SMT.

No que diz respeito aos resultados obtidos relativamente às concentrações de Cu lixiviado a partir do catalisador Al-Cu-SMT pil. (Tabela 3.23), é possível observar o ligeiro

aumento das mesmas com o aumento do valor de pH, obtendo-se concentrações de Cu ligeiramente superiores ao valor limite admissível para descarga (1,00 mg Cu/L), mais concretamente, 1,35 mg Cu/L (pH 6,00) e 1,22 mg Cu/L (pH 7,00), após 240 minutos de reação.

Os resultados obtidos permitem concluir que o aumento do valor pH afeta ligeiramente a estabilidade do catalisador, uma vez que o excesso de catiões Na^+ em solução, poderá ter forçado processos de troca catiónica na superfície do catalisador.

Tabela 3.23 - Concentrações de Cu lixiviado (em mg/L) de acordo com o pH inicial (3,00; 4,00; 6,00 e 7,00).

Tempo (min)	pH			
	3,00	4,00	6,00	7,00
	Concentração de cobre lixiviado (mg/L)			
15	0,00	0,00	0,31	0,18
30	0,00	0,00	0,40	0,26
60	0,00	0,02	0,61	0,55
120	0,00	0,18	0,99	0,83
180	0,00	0,41	1,27	1,09
240	0,00	0,65	1,35	1,22

Relativamente à cinética do processo de fotocatalise, quando submetido a diferentes condições de pH, verifica-se uma diminuição significativa da velocidade da reação com o aumento do valor de pH de 3,00 para 7,00, obtendo-se respetivamente as seguintes constantes de velocidade: $2,22 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $7,23 \times 10^{-7} \text{ min}^{-1}$.

3.5.5.4. Ciclos de regeneração

A avaliação da capacidade de regeneração do catalisador Al-Cu-SMT pil. a longo prazo foi efetuada através da realização de experiências consecutivas, durante as quais o catalisador foi recuperado e reutilizado ao longo de 3 ciclos. A evolução da percentagem de remoção de COT ao longo do tempo, para cada um dos ciclos envolvidos, encontra-se representada na Figura 3.29 e Tabela 3.24.

Através dos resultados experimentais obtidos, verifica-se uma ligeira perda de atividade do catalisador, do 1º ciclo para o 2º ciclo em estudo, o que se refletiu na perda de eficácia na degradação dos compostos orgânicos que constituem o efluente vinícola e, conseqüentemente,

na remoção de COT ao longo do processo de fotocatalise. Por outro lado, do 2º ciclo para o 3º ciclo quase não se verificou perda de eficácia. Deste modo, atingiu-se uma taxa de remoção de COT máxima, após o 1º ciclo, de 79,3 %, havendo perda de 3,9 % após o 2º ciclo (% COT removido – 75,5 %), e perda de 0,3 % após o 3º ciclo (% COT removido – 75,2 %) de regeneração.

De um modo geral, e comparando neste âmbito os resultados obtidos pelos diferentes catalisadores em estudo, é possível constatar que o catalisador Al-Cu-SMT pil. foi o que revelou menor perda de atividade e, portanto, maior capacidade de regeneração ao longo dos diferentes ciclos fotocatalíticos. Além disso, foi também o único catalisador que contribuiu para uma maior capacidade de degradação de matéria orgânica e maiores taxas de remoção de COT para valores de pH próximos do neutro.

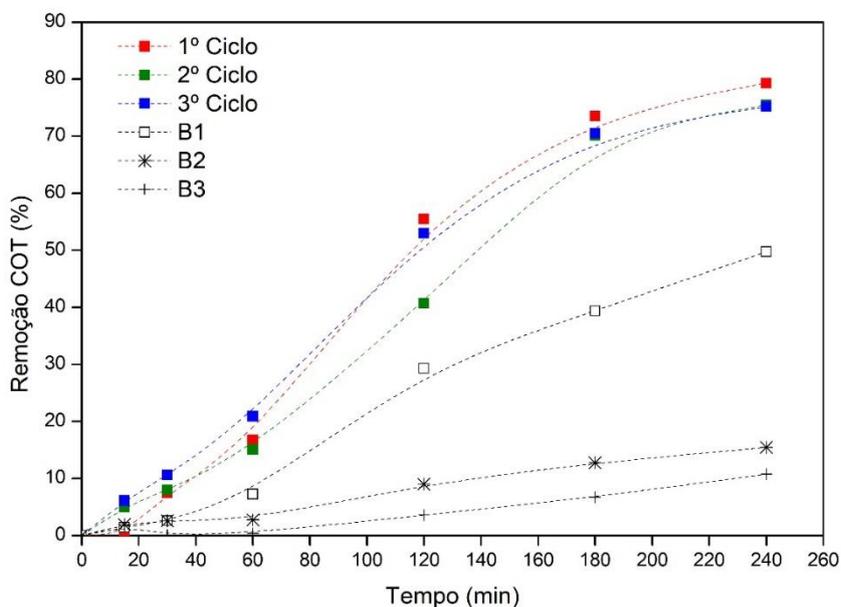


Figura 3.28 - Evolução do processo de degradação de matéria orgânica ao longo do tempo, para os três ciclos de regeneração testados (Al-Cu-SMT). Condições experimentais $V_{\text{efluente}} = 500 \text{ mL}$; $[\text{COT}]_{\text{inicial}} = 250 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 97,94 \text{ mM}$; massa (Al-Cu-SMT) = 1,50 g; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,00$. Brancos: **B1** = UV-C (254 nm) + 97,97 mM H_2O_2 ; **B2** = UV-C (254 nm); **B3** = UV-C (254 nm) + 1,50 g SMT.

Tabela 3.24 – Percentagem de matéria orgânica degradada aos 240 minutos, para os três ciclos de regeneração testados, bem como as respectivas perdas.

Ciclos	Remoção (%)
1º Ciclo	79,3
2º Ciclo	75,5
3º Ciclo	75,2

Desenvolvimento de catalisadores heterogéneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

1°	79,34
2°	75,48
3°	75,17
1° para 2°	- 3,86
2° para 3°	- 0,31
1° para 3°	- 4,17

Os resultados relativos à concentração de Cu lixiviado ao longo do tempo encontram-se resumidos na Tabela 3.25, e revelam um aumento da concentração de Cu libertado pelo catalisador Al-Cu-SMT pil. ao longo dos diferentes ciclos estudados. No 1º ciclo de regeneração não se observa qualquer lixiviação de Cu. No entanto, nos últimos dois ciclos de regeneração, verifica-se que as concentrações de Cu aumentam ao longo do processo de oxidação fotocatalítica, atingindo-se concentrações de 0,91 mg Cu/L (1º ciclo) e 0,94 mg Cu/L (2º ciclo), após os 240 minutos. Apesar do comportamento observado, ambos os valores encontram-se em conformidade com o valor máximo estabelecido para descarga (1,00 mg Cu/L).

Tabela 3.25 - Concentrações de Cu (em mg/L) lixiviado em cada um dos ciclos.

Tempo (min)	Ciclos		
	1°	2°	3°
	Concentração de ferro lixiviado (mg/L)		
15	0,00	0,22	0,27
30	0,00	0,27	0,29
60	0,00	0,29	0,46
120	0,00	0,56	0,70
180	0,00	0,77	0,83
240	0,00	0,91	0,94

Em termos cinéticos, observa-se uma redução significativa da constante de velocidade do 1º ciclo para o 2º ciclo, de $2,22 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para $5,80 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, o que sugere que de facto existiu alguma perda de atividade do catalisador no 2º ciclo, contribuindo para a redução da extensão e velocidade da reação fotocatalítica nestas condições. Por outro lado, observa-se

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

também um ligeiro aumento da velocidade de reação do 2º ciclo para o 3º ciclo, respetivamente de $5,80 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para $3,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, apesar da redução da atividade do catalisador em relação aos primeiros dois ciclos, resultando na redução da percentagem de remoção de COT para 75,2 %.

3.6. Estudo cinético

A análise cinética de um sistema líquido-sólido descreve a razão entre a adsorção de um soluto em função do tempo, ou seja, permite prever a velocidade a que um poluente, neste caso matéria orgânica, é removido da solução (Ho e McKay, 1999).

No sentido de avaliar a cinética de adsorção da matéria orgânica por parte dos diversos catalisadores desenvolvidos, aplicou-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem. Segundo Simonin (2016) ambos os modelos assumem que a eficácia do processo de adsorção é controlada pela interação que ocorre entre a matéria orgânica e o catalisador na interface líquido-sólido. Estes modelos são traduzidos matematicamente pelas equações não lineares (Ho e McKay, 1999):

$$C_t = C_0(1 - e^{-K_1 t}) \quad (3.1)$$

$$C_t = \frac{K_2 C_0^2 t}{1 + K_2 C_0 t} \quad (3.2)$$

sendo, C_t a quantidade de matéria orgânica adsorvido no tempo t e C_0 a quantidade adsorvida no equilíbrio (mol/kg). K_1 (min^{-1}) e K_2 ($\text{Kg/mol} \cdot \text{min}$) são as constantes de velocidade associadas aos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, respetivamente. Pode concluir-se que quanto maior for o valor da constante de velocidade (k), mais rápida a reação ocorre, atingindo-se mais rápido o ponto de equilíbrio. Devido às constantes de velocidade dos dois modelos serem expressas em unidades diferentes, não se podem comparar diretamente. O coeficiente de correlação, representado por R^2 , permite saber qual o modelo que melhor se ajusta aos resultados, assim sendo, $R^2 = 1$ representaria um ajuste perfeito, significando que quanto mais próximo do valor 1 estiver o coeficiente, melhor será o ajuste proporcionado pelo modelo.

Com vista à interpretação cinética dos resultados experimentais obtidos durante os processos de oxidação fotocatalítica, efetuou-se o seu ajuste aos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem. Os resultados encontram-se agrupados para os catalisadores desenvolvidos, de acordo com as quatro variáveis em estudo: concentração de peróxido de hidrogénio (Tabela 3.26), massa de catalisador (Tabela 3.27), pH inicial (Tabela 3.28) e ciclos de regeneração (Tabela 3.29).

Através da análise dos valores de R^2 obtidos, é possível concluir que o modelo de pseudo-primeira-ordem oferece um melhor ajuste aos resultados experimentais obtidos. Neste sentido, os parâmetros utilizados na interpretação dos resultados experimentais, foram determinados através da aplicação deste modelo.

De modo a facilitar a interpretação cinética dos resultados experimentais obtidos durante os processos de fotocatalise, a discussão relativa a este tema encontra-se ao longo da discussão dos resultados dos capítulos 3.5.1 – 3.5.4.

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

Tabela 3.26 - Estudo cinético das reações para a variação da concentração de peróxido de hidrogénio: valores da constante (k) e do ajuste (R²).

	[H ₂ O ₂] = 29,38 mM			[H ₂ O ₂] = 58,76 mM			[H ₂ O ₂] = 97,94 mM		
	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT
	min ⁻¹	L*mg ⁻¹ min ⁻¹	%	min ⁻¹	L*mg ⁻¹ min ⁻¹	%	min ⁻¹	L*mg ⁻¹ min ⁻¹	%
Fe-SMT	k = 8,04*10 ⁻³	k = 6,93*10 ⁻⁵	71,49	k = 2,95*10 ⁻³	k = 5,26*10 ⁻⁶	81,29	k = 4,19*10 ⁻⁵	k = 2,15*10 ⁻⁹	76,28
	R ² = 0,9809	R ² = 0,9808		R ² = 0,9757	R ² = 0,9748		R ² = 0,9623	R ² = 0,9623	
Fe-ZEO	k = 5,40*10 ⁻⁷	k = 3,82*10 ⁻¹²	63,69	k = 5,59*10 ⁻⁷	k = 4,49*10 ⁻¹¹	71,45	k = 1,49*10 ⁻⁶	k = 3,03*10 ⁻¹⁰	79,94
	R ² = 0,9429	R ² = 0,9429		R ² = 0,9672	R ² = 0,9671		R ² = 0,9774	R ² = 0,9773	
Al-Fe-SMT	k = 2,89*10 ⁻⁷	k = 1,47*10 ⁻¹¹	44,89	k = 3,50*10 ⁻⁷	k = 2,07*10 ⁻¹¹	60,72	k = 1,65*10 ⁻³	k = 2,05*10 ⁻⁶	67,14
	R ² = 0,9398	R ² = 0,9398		R ² = 0,9542	R ² = 0,9541		R ² = 0,9773	R ² = 0,9771	
Al-Cu-SMT	k = 6,92*10 ⁻⁷	k = 7,16*10 ⁻¹¹	68,29	k = 2,11*10 ⁻⁵	k = 2,87*10 ⁻⁷	73,88	k = 2,22*10 ⁻³	k = 2,89*10 ⁻⁶	79,34
	R ² = 0,9623	R ² = 0,9622		R ² = 0,9520	R ² = 0,9514		R ² = 0,9555	R ² = 0,9548	

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

Tabela 3.27 – Estudo cinético das reações para a variação de massa de catalisador: valores da constante de velocidade (k) e do ajuste (R^2).

	m = 0,75 g			m = 1,50 g			m = 3,00 g		
	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT
	min ⁻¹	L*mg ⁻¹ min ⁻¹	%	min ⁻¹	L*mg ⁻¹ min ⁻¹	%	min ⁻¹	L*mg ⁻¹ min ⁻¹	%
Fe-SMT	k = 1,55*10 ⁻³	k = 1,46*10 ⁻⁶	80,55	k = 4,19*10 ⁻⁵	k = 2,15*10 ⁻⁹	76,28	k = 7,67*10 ⁻³	k = 2,92*10 ⁻⁵	90,43
	R ² = 0,9722	R ² = 0,9719		R ² = 0,9623	R ² = 0,9623		R ² = 0,9628	R ² = 0,9565	
Fe-ZEO	k = 8,91*10 ⁻⁶	k = 2,19*10 ⁻¹⁰	59,54	k = 1,49*10 ⁻⁶	k = 3,03*10 ⁻¹⁰	79,94	k = 6,52*10 ⁻⁶	k = 1,49*10 ⁻⁹	52,47
	R ² = 0,9697	R ² = 0,9696		R ² = 0,9774	R ² = 0,9773		R ² = 0,9791	R ² = 0,9565	
Al-Fe-SMT	k = 1,65*10 ⁻³	k = 2,05*10 ⁻⁶	72,20	k = 1,65*10 ⁻³	k = 2,05*10 ⁻⁶	67,14	k = 3,69*10 ⁻³	k = 1,33*10 ⁻⁵	60,71
	R ² = 0,9773	R ² = 0,9771		R ² = 0,9773	R ² = 0,9771		R ² = 0,9943	R ² = 0,9939	
Al-Cu-SMT	k = 6,07*10 ⁻⁷	k = 5,29*10 ⁻¹¹	69,43	k = 2,22*10 ⁻³	k = 2,89*10 ⁻⁶	79,34	k = 5,10*10 ⁻⁷	k = 3,69*10 ⁻¹¹	72,11
	R ² = 0,9778	R ² = 0,9778		R ² = 0,9555	R ² = 0,9548		R ² = 0,9739	R ² = 0,9738	

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

Tabela 3.28 – Estudo cinético das reações para a variação de pH: valores da constante de velocidade (k) e do ajuste (R^2).

	pH = 3,00			pH = 4,00			pH = 6,00			pH = 7,00		
	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT
	min ⁻¹	L*mg ⁻¹ min ⁻¹	%	min ⁻¹	L*mg ⁻¹ min ⁻¹	%	min ⁻¹	L*mg ⁻¹ min ⁻¹	%	min ⁻¹	L*mg ⁻¹ min ⁻¹	%
Fe-SMT	k = 4,19*10 ⁻⁵	k = 2,15*10 ⁻⁹	76,28	k = 3,12*10 ⁻³	k = 6,50*10 ⁻⁶	74,78	k = 6,81*10 ⁻⁷	k = 7,02*10 ⁻¹¹	68,19	-----	-----	-----
	R ² = 0,9623	R ² = 0,9623		R ² = 0,9802	R ² = 0,9793		R ² = 0,9776	R ² = 0,9776		-----	-----	-----
Fe-ZEO	k = 1,49*10 ⁻⁶	k = 3,03*10 ⁻¹⁰	79,94	k = 7,30*10 ⁻⁶	k = 1,43*10 ⁻¹⁰	62,55	k = 4,42*10 ⁻⁷	k = 3,49*10 ⁻¹¹	57,09	-----	-----	-----
	R ² = 0,9774	R ² = 0,9773		R ² = 0,9797	R ² = 0,9797		R ² = 0,9599	R ² = 0,9599		-----	-----	-----
Al-Fe-SMT	k = 1,65*10 ⁻³	k = 2,05*10 ⁻⁶	67,14	k = 3,21*10 ⁻³	k = 7,74*10 ⁻⁶	68,19	k = 3,77*10 ⁻⁴	k = 1,21*10 ⁻⁷	64,22	k = 7,23*10 ⁻⁷	k = 9,68*10 ⁻¹¹	55,42
	R ² = 0,9773	R ² = 0,9771		R ² = 0,9873	R ² = 0,9865		R ² = 0,9851	R ² = 0,9851		R ² = 0,9624	R ² = 0,9624	
Al-Cu-SMT	k = 2,22*10 ⁻³	k = 2,89*10 ⁻⁶	79,34	k = 1,10*10 ⁻⁶	k = 1,75*10 ⁻¹⁰	73,88	k = 6,89*10 ⁻⁴	k = 2,95*10 ⁻⁷	82,00	k = 6,30*10 ⁻⁶	k = 7,50*10 ⁻¹⁰	82,86
	R ² = 0,9555	R ² = 0,9548		R ² = 0,9695	R ² = 0,9694		R ² = 0,9806	R ² = 0,9806		R ² = 0,9840	R ² = 0,9840	

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para aplicação em Processos de Oxidação Avançados

Tabela 3.29 – Estudo cinético das reações para os três ciclos de regeneração: valores da constante de velocidade (k) e do ajuste (R^2).

	1º Ciclo			2º Ciclo			3º Ciclo		
	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT	pseudo 1ª ordem	pseudo 2ª ordem	remoção COT
	min^{-1}	$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	%	min^{-1}	$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	%	min^{-1}	$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	%
Fe-SMT	$k = 4,19\cdot 10^{-5}$	$k = 2,15\cdot 10^{-9}$	76,28	$k = 1,60\cdot 10^{-6}$	$k = 3,9\cdot 10^{-10}$	72,55	$k = 1,11\cdot 10^{-3}$	$k = 1,13\cdot 10^{-6}$	65,76
	$R^2 = 0,9623$	$R^2 = 0,9623$		$R^2 = 0,9856$	$R^2 = 0,9855$		$R^2 = 0,9723$	$R^2 = 0,9723$	
Fe-ZEO	$k = 1,49\cdot 10^{-6}$	$k = 3,03\cdot 10^{-10}$	79,94	$k = 9,78\cdot 10^{-5}$	$k = 9,14\cdot 10^{-9}$	57,16	$k = 2,35\cdot 10^{-6}$	$k = 1,32\cdot 10^{-9}$	55,86
	$R^2 = 0,9774$	$R^2 = 0,9773$		$R^2 = 0,9800$	$R^2 = 0,9799$		$R^2 = 0,9981$	$R^2 = 0,9981$	
Al-Fe-SMT	$k = 1,65\cdot 10^{-3}$	$k = 2,05\cdot 10^{-6}$	67,14	$k = 3,6\cdot 10^{-3}$	$k = 9,99\cdot 10^{-6}$	66,42	$k = 2,9\cdot 10^{-3}$	$k = 8,40\cdot 10^{-6}$	57,88
	$R^2 = 0,9773$	$R^2 = 0,9771$		$R^2 = 0,9838$	$R^2 = 0,9830$		$R^2 = 0,9755$	$R^2 = 0,9755$	
Al-Cu-SMT	$k = 2,22\cdot 10^{-3}$	$k = 2,89\cdot 10^{-6}$	79,34	$k = 5,80\cdot 10^{-4}$	$k = 2,12\cdot 10^{-7}$	75,48	$k = 3,8\cdot 10^{-3}$	$k = 2,6\cdot 10^{-6}$	75,17
	$R^2 = 0,9555$	$R^2 = 0,9548$		$R^2 = 0,9707$	$R^2 = 0,9706$		$R^2 = 0,9775$	$R^2 = 0,9985$	

4. Considerações finais e sugestão de trabalhos futuros

O presente trabalho teve como principal foco o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos, baseados na imobilização de metais, como o cobre e o ferro, em materiais geológicos, para aplicação em Processos de Oxidação Avançados envolvendo o tratamento de efluentes vinícolas.

Seis catalisadores foram preparados através da aplicação de diferentes metodologias, utilizando dois suportes catalíticos (esmectite e zeólito) e várias concentrações de metais para imobilizar (Fe e Cu). Todos os catalisadores desenvolvidos foram testados, nas mesmas condições experimentais, em ensaios preliminares (fotocatálise). Os principais resultados obtidos para cada catalisador, tendo como referência a redução de COT do efluente vinícola foram: Fe-ZEO - 79,9 %, Al-Cu-SMT pil. (0,1) – 79,3 %, Cu-SMT – 79,1 %, Fe-SMT – 76,3 %, Al-Fe-SMT pil. (0,5) – 73,0 % e Al-Fe-SMT pil. (0,1) – 67,1 %, e demonstrando o comportamento muito relevante dos catalisadores preparados. Por outro lado, a concentração de metal lixiviado em solução foi também quantificada, apresentando-se os valores medidos no final do processo de tratamento (240 minutos) para cada catalisador, Al-Fe-SMT pil. (0,1) – 0,00 mg Fe/L, Al-Cu-SMT pil. (0,1) – 0,00 mg Cu/L, Al-Fe-SMT pil. (0,5) – 0,14 mg Fe/L, Fe-ZEO – 1,36 mg Fe/L, Fe-SMT – 3,26 mg Fe/L e Cu-SMT – 27,67 mg Cu/L. De acordo com os valores de remoção de COT e de lixiviação obtidos, foram selecionados como melhores compromissos os catalisadores de Fe-SMT, Fe-ZEO, Al-Fe-SMT pil. (0,1) e Al-Cu-SMT pil. (0,1) para serem sujeitos a processos de tratamento posteriores.

Da caracterização de cada catalisador desenvolvido e da comparação com o material natural (Ca-SMT e ZEO) deduziram-se as alterações estruturais e químicas resultantes do processo de preparação. Deste modo, inferiu-se que todos os catalisadores apresentaram uma diminuição do tamanho da partícula, e um aumento tanto da área superficial, como do volume total de poros, sendo que para os catalisadores pilarizados essa alteração foi ainda mais acentuada.

Os processos de fotocatalise realizados com a aplicação de radiação UV-C (lâmpada de Hg – 254 nm) obtiveram resultados superiores, no que diz respeito ao grau de degradação da matéria orgânica presente no efluente vinícola, comparativamente ao mesmo processo com radiação UV-A (LEDs – 365 nm). Assim, a radiação UV-C (lâmpada de Hg – 254 nm) foi a escolhida para ser aplicada nos processos de fotocatalise posteriormente realizados.

Realizaram-se diversos processos de oxidação fotocatalítica, variando os principais parâmetros operacionais, como o pH, a massa de catalisador e a concentração de H_2O_2 adicionada, com o intuito de compreender a influência que estes exercem na evolução do processo de degradação da matéria orgânica e remoção de COT, bem como, as condições necessárias para maximizar a eficiência de cada catalisador.

Relativamente à variação da quantidade de H_2O_2 adicionada, verificou-se que para os catalisadores de Fe-ZEO, Al-Fe-SMT pil. e Al-Cu-SMT pil. a evolução da degradação da matéria orgânica do efluente aumenta com o aumento da concentração de H_2O_2 (maior concentração testada 97,94 mM). Com exceção para o catalisador de Fe-SMT que obteve a maior remoção de COT (76,3 %) para 58,76 mM de H_2O_2 . Constatou-se uma tendência de diminuição da concentração de metal lixiviado com o aumento da concentração de H_2O_2 adicionado.

No que diz respeito ao estudo da influência da massa de catalisador verificou-se que para Fe-SMT o aumento da massa beneficia a capacidade de remoção de COT (remoção de COT de 81,3 % para 3,00 g), em contraste com o catalisador Al-Fe-SMT pil. que obteve uma maior capacidade de degradação de matéria orgânica do efluente com a menor massa testada (remoção de 72,2 % para 0,75 g). Para os catalisadores Fe-ZEO e Al-Cu-SMT pil. a maior remoção de COT (79,9 % e 79,3 %, respectivamente) observou-se para um processo de tratamento com uma massa de 1,50 g.

Dos resultados experimentais obtidos no estudo da influência do pH no processo de tratamento do efluente vinícola, evidenciam-se duas tendências, uma em que a degradação da matéria orgânica é negativamente influenciada pelo aumento do valor de pH (Fe-SMT e Fe-ZEO), e outra em que a remoção de COT não é influenciada pelas condições de pH (Al-Fe-SMT pil. e Al-Cu-SMT pil.). Neste caso, a maior remoção de COT alcançada ocorreu no processo de oxidação fotocatalítica com o catalisador Al-Cu-SMT pil. e a pH neutro: 82,9 %.

A determinação da perda de atividade por parte dos catalisadores a longo prazo é muito importante, pois a capacidade de regeneração torna um catalisador economicamente viável. Para esta determinação realizaram-se três ciclos de regeneração consecutivos. Os resultados obtidos mostram que os processos de tratamento com maior percentagem de remoção de COT foram sempre obtidos para o 1º ciclo, verificando-se sempre alguma perda de eficácia de uns ciclos para os outros. Perdas mais significativas em alguns casos, como no processo que utilizou o catalisador Fe-ZEO no qual a eficácia de remoção de COT diminuiu 22,0 % do 1º para o 2º

ciclo, ou em outros casos, perdas muito reduzidas, como no processo com o catalisador Al-Fe-SMT pil. em que a eficácia reduziu somente 0,7 % do 1º para o 2º ciclo.

Do estudo cinético realizado concluiu-se que o modelo de pseudo-primeira-ordem oferece um melhor ajuste aos resultados experimentais obtidos. Constatou-se que a velocidade da reação (através do valor da constante de velocidade) aumenta com o aumento da quantidade de H₂O₂ adicionado ao processo de tratamento.

De um ponto de vista experimental os catalisadores Fe-SMT e Fe-ZEO envolvem um tempo de preparação mais rápido e menos dispendioso, comparativamente aos catalisadores de argilas pilarizadas. Aparentemente a sua utilização seria mais apelativa. No entanto, da análise global dos resultados obtidos, pode concluir-se que os catalisadores pilarizados serão um melhor investimento, uma vez que:

- A evolução do processo de degradação da matéria orgânica e remoção de COT foi positivamente influenciada pelo aumento das condições de pH quando se utilizaram catalisadores pilarizados. Pelo contrário, os catalisadores Fe-SMT e Fe-ZEO obtiveram melhores percentagens de remoção de COT para pHs mais ácidos. Deste modo, o valor limite de descarga do pH entre 6,00 e 9,00, imposto pelo Decreto-Lei nº236/98, é mais facilmente cumprido, e sem necessitar de um tratamento adicional para aumentar o valor de pH do efluente tratado, quando se utilizam os catalisadores Al-Fe-SMT pil e Al-Cu-SMT pil.;

- As concentrações de metal (Fe e Cu) lixiviado ao longo dos processos de oxidação fotocatalítica são muito reduzidas, e geralmente inferiores ao valor limite de descarga (2,00 mg Fe/L e 1,00 mg Cu/L) para as reações que utilizam os catalisadores pilarizados, uma vez que, como consequência do processo de pilarização, os metais estão mais fortemente imobilizados na estrutura. Contudo, as concentrações de metal lixiviado pelos catalisadores Fe-SMT e Fe-ZEO, podem ser controláveis com as condições experimentais (nomeadamente com a concentração de H₂O₂) de modo a obterem-se menores valores lixiviados;

- Nos catalisadores pilarizados a perda de atividade na remoção de matéria orgânica do efluente, ao longo dos três ciclos de regeneração estudados não é tão significativa, quando comparada com as perdas por parte dos restantes catalisadores.

A realização deste trabalho permitiu concluir que dos catalisadores heterogêneos desenvolvidos foram os pilarizados que obtiveram resultados mais significativos. Com base nos resultados experimentais obtidos, pode concluir-se que os POA testados, representam uma alternativa eficiente na degradação da matéria orgânica do efluente. Deste modo, podem ser aplicados como um pré- ou um pós- tratamento, e cumprir os valores impostos pela legislação

para descarga de um efluente no ambiente, minimizando assim, os impactes ambientais provocados pela descarga dos efluentes vinícolas.

Sugestão de trabalhos futuros

No sentido de complementar este trabalho experimental propõem-se como possíveis trabalhos posteriores:

- Imobilização de outros iões metálicos na esmectite e no zeólito, para posterior utilização em processos Fenton e foto-Fenton;
- Adição fracionada de diferentes quantidades de H_2O_2 ao longo do processo de tratamento;
- Aplicação dos catalisadores desenvolvidos a efluentes vinícolas reais, bem como, a outros efluentes industriais.

Bibliografia

- Al-Obaidi, H. N. (2015). Beam analysis of scanning electron microscope according to the mirror effect phenomenon. *Journal of Electrostatics* 74: 102-107.
- Amaral-Silva, N., Martins, R. C., Paiva, C., Castro-Silva, S. & Quinta-Ferreira, R. M. (2016). A new winery wastewater treatment approach during vintage periods integrating ferric coagulation, Fenton reaction and activated sludge. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(2): 2207-2215.
- Bertella, F. & Pergher, S. B. C. (2015). Pillaring of bentonite clay with Al and Co. *Microporous and Mesoporous Materials* 201: 116-123.
- Bhattacharyya, K. G. & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 140(2): 114-131.
- Bokare, A. D. & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 275: 121-135.
- Braz, R., Pirra, A., Lucas, M. S. & Peres, J. A. (2010). Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. *Desalination* 263(1): 226-232.
- Burçak, E. & Yalçın, S. (2018). Effects of dietary sepiolite usage on performance, carcass characteristics, blood parameters and rumen fluid metabolites in Merino cross breed lambs. *Applied Clay Science* 163: 291-298.
- Bustillo-Lecompte, C. F., Mehrvar, M. & Quiñones-Bolaños, E. (2014). Cost-effectiveness analysis of TOC removal from slaughterhouse wastewater using combined anaerobic-aerobic and UV/H₂O₂ processes. *Journal of Environmental Management* 134: 145-152.
- Caglar, B., Guner, E. K., Keles, K., Özdokur, K. V., Cubuk, O., Coldur, F., Caglar, S., Topcu, C. & Tabak, A. (2018). Fe₃O₄ nanoparticles decorated smectite nanocomposite: Characterization, photocatalytic and electrocatalytic activities. *Solid State Sciences* 83: 122-136.
- Casagrande, M., Storaro, L., Lenarda, M. & Rossini, S. (2005). Solid acid catalysts from clays: Oligomerization of 1-pentene on Al-pillared smectites. *Catalysis Communications* 6(8): 568-572.
- Cheng, K. & Heidari, Z. (2018). A new method for quantifying cation exchange capacity in clay minerals. *Applied Clay Science* 161: 444-455.
- Cornell & Hovelings (1998). *Wheat: Chemistry and Utilization*. Taylor & Francis.
- Cunha, L. V., Gonçalves, A. S., Figueiredo, V. A. & Lino, M. (1980). *A Gestão da Água: Princípios fundamentais e sua aplicação em Portugal*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Delkash, M., Ebrazi Bakhshayesh, B. & Kazemian, H. (2015). Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. *Microporous and Mesoporous Materials* 214: 224-241.

- Díez, A. M., Rosales, E., Sanromán, M. A. & Pazos, M. (2017). Assessment of LED-assisted electro-Fenton reactor for the treatment of winery wastewater. *Chemical Engineering Journal* 310: 399-406.
- Domínguez, C. M., Quintanilla, A., Casas, J. A. & Rodriguez, J. J. (2014). Treatment of real winery wastewater by wet oxidation at mild temperature. *Separation and Purification Technology* 129: 121-128.
- Fechete, I., Wang, Y. & Védrine, J. C. (2012). The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today* 189(1): 2-27.
- Fenton, H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 65: 899 - 910.
- Ferneá, R., Florea, I., Manea, D. L., Pășcuță, P. & Tămaș-Gavrea, D. R. (2018). X-ray diffraction study on new organic- natural building materials. *Procedia Manufacturing* 22: 372-379.
- Ferreira, S. L. C., Bezerra, M. A., Santos, A. S., dos Santos, W. N. L., Novaes, C. G., de Oliveira, O. M. C., Oliveira, M. L. & Garcia, R. L. (2018). Atomic absorption spectrometry – A multi element technique. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 100: 1-6.
- Gabrielyan, A. & Kazumyan, K. (2018). The investigation of phenolic compounds and anthocyanins of wines made of the grape variety karmrahyut. *Annals of Agrarian Science* 16(2): 160-162.
- García, C. A. & Hodaifa, G. (2017). Real olive oil mill wastewater treatment by photo-Fenton system using artificial ultraviolet light lamps. *Journal of Cleaner Production* 162: 743-753.
- Gümüş, D. & Akbal, F. (2016). Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol. *Process Safety and Environmental Protection* 103(Part A): 252-258.
- Herney-Ramirez, J., Vicente, M. A. & Madeira, L. M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 98(1): 10-26.
- Ho, Y. S. & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34(5): 451-465.
- Iglesias, O., Meijide, J., Bocos, E., Sanromán, M. Á. & Pazos, M. (2015). New approaches on heterogeneous electro-Fenton treatment of winery wastewater. *Electrochimica Acta* 169: 134-141.
- Intachai, S., Khaorapong, N. & Ogawa, M. (2017). Hydrothermal synthesis of zinc selenide in smectites. *Applied Clay Science* 135: 45-51.
- Ioannou, L. A. & Fatta-Kassinos, D. (2013). Solar photo-Fenton oxidation against the bioresistant fractions of winery wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(4): 703-712.
- Ioannou, L. A., Puma, G. Li & Fatta-Kassinos, D. (2015). Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review. *Journal of Hazardous Materials* 286: 343-368.
- İşçi, S. (2017). Intercalation of vermiculite in presence of surfactants. *Applied Clay Science* 146: 7-13.

- Kaufhold, S. & Dohrmann, R. (2013). The variable charge of dioctahedral smectites. *Journal of Colloid and Interface Science* 390(1): 225-233.
- Kaya, A. (2009). Relating equal smectite content and basal spacing to the residual friction angle of soils. *Engineering Geology* 108(3): 252-258.
- Kloppogge, J. T., Evans, R., Hickey, L. & Frost, R. L. (2002). Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). *Applied Clay Science* 20(4): 157-163.
- Kotal, M. & Bhowmick, A. K. (2015). Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science* 51: 127-187.
- Kühnel, R. A., Van der Gaast, S. J., Broekmans, M. A. T. M. & Theng, B. K. G. (2017). Wetting-induced layer contraction in illite and mica-family relatives. *Applied Clay Science* 135: 226-233.
- Liang, X., Han, J., Xu, Y., Sun, Y., Wang, L. & Tan, X. (2014). In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and polygorskite. *Geoderma* 235-236: 9-18.
- Liu, Y., Alessi, D. S., Flynn, S. L., Alam, M. S., Hao, Weiduo, Gingras, Murray, Zhao, Huazhang & Konhauser, Kurt O. (2018). Acid-base properties of kaolinite, montmorillonite and illite at marine ionic strength. *Chemical Geology* 483: 191-200.
- Lowe, R. M. & Sullivan, J. V. (1999). Developments in light sources and detectors for atomic absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 54(14): 2031-2039.
- Lucas, M. S. & Peres, J. A. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments* 71(3): 236-244.
- Lucas, M. S. & Peres, J. A. (2011). Processos de tratamento de efluentes vinícolas: breve perspectiva. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* 122: 41-47.
- Lucas, M. S., Peres, J. A. & Li Puma, G. (2010). Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology* 72(3): 235-241.
- Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 31(1): 1-10.
- Malamis, S. & Katsou, E. (2013). A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials* 252-253: 428-461.
- Marshall, S. J. (2014). The Water Cycle. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*: Elsevier.
- Martín-Sómer, M., Pablos, C., van Grieken, R. & Marugán, J. (2017). Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps. *Applied Catalysis B: Environmental* 215: 1-7.
- Martins, R. C., Amaral-Silva, N. & Quinta-Ferreira, R. M. (2010). Ceria based solid catalysts for Fenton's depuration of phenolic wastewaters, biodegradability enhancement and toxicity removal. *Applied Catalysis B: Environmental* 99(1): 135-144.

- Matafonova, G. & Batoev, V. (2018). Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. *Water Research* 132: 177-189.
- 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.
- Moraes, J. D. D., Bertolino, S. R. A., Cuffini, S. L., Ducart, D. F., Bretzke, P. E. & Leonardi, G. R. (2017). Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes: A review. *International Journal of Pharmaceutics* 534(1): 213-219.
- Mosteo, R., Ormad, P., Mozas, E., Sarasa, J. & Ovelleiro, J. L. (2006). Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. *Water Research* 40(8): 1561-1568.
- Murray, H. H. (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science* 17(5): 207-221.
- Neyens, E. & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 98(1): 33-50.
- Nikolic, M. S., Petrovic, R., Veljovic, D., Cosovic, V., Stankovic, N. & Djonlagic, J. (2017). Effect of sepiolite organomodification on the performance of PCL/sepiolite nanocomposites. *European Polymer Journal* 97: 198-209.
- Nowak, S., Lafon, S., Caquineau, S., Journet, E. & Laurent, B. (2018). Quantitative study of the mineralogical composition of mineral dust aerosols by X-ray diffraction. *Talanta* 186: 133-139.
- Ormad, M. P., Mosteo, R., Ibarz, C. & Ovelleiro, J. L. (2006). Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 66(1): 58-63.
- Parada, C. (2017). Aplicação de processos de oxidação química, utilizando um catalisador heterogêneo com base na esmectite, conjugados com radiação UV/LEDs a efluentes vinícolas. Dissertação de mestrado. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- Pereira, P. M. R. (2015). Argilas com propriedades hidro/oleofóbicas e de reflexão de infravermelho. In *Química e Bioquímica*, Vol. Mestre, 84: Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.
- Peres, J. A. (2009). Trabalhos Práticos em Química Ambiental. Série didática nº 368. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- Petit, T. & Puskar, L. (2018). FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diamond and Related Materials* 89: 52-66.
- Petruccioli, M., Cardoso D., J., Eusebio, A. & Federici, F. (2002). Aerobic treatment of winery wastewater using a jet-loop activated sludge reactor. *Process Biochemistry* 37(8): 821-829.
- Pirra, A. J. D. (2005). Caracterização e tratamento de efluentes vinícolas da região demarcada do Douro. Tese de doutoramento. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- Qiu, D., Liao, M., Liao, Z., Chen, Z. & Zhang, S. (2018). Compact modeling of electrical LED module for analysis of LED driver system. *Optik* 170: 548-554.

- Rashad, A. M. (2016). Vermiculite as a construction material – A short guide for Civil Engineer. *Construction and Building Materials* 125: 53-62.
- Rios, D. (2016). Oxidação fotocatalítica de efluentes vinícolas utilizando radiação UV e radiação solar. Dissertação de mestrado. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.
- Rodríguez-Chueca, J., Amor, C., Silva, T., Dionysiou, D. D., Li Puma, G., Lucas, M. S. & Peres, J. A. (2017). Treatment of winery wastewater by sulphate radicals: HSO₅⁻/transition metal/UV-A LEDs. *Chemical Engineering Journal* 310: 473-483.
- Santos-Buelga, C. & González-Paramás, A. M. (2018). Anthocyanins. In *Reference Module in Food Science*: Elsevier.
- Santos, C., Lucas, M. S., Dias, A. A., Bezerra, R. M. F., Peres, J. A. & Sampaio, A. (2014). Winery wastewater treatment by combination of *Cryptococcus laurentii* and Fenton's reagent. *Chemosphere* 117: 53-58.
- Schoonheydt, R. A. (2016). Reflections on the material science of clay minerals. *Applied Clay Science* 131: 107-112.
- Selvaraj, S., Mohan, B. V., Krishna, K. N. & Jai Prakash, B. S. (1996). Pillaring of smectites using an aluminium oligomer: A study of pillar density and thermal stability. *Applied Clay Science* 10(6): 439-450.
- Shankar, R., Shim, W. J., An, J. G. & Yim, U. H. (2015). A practical review on photooxidation of crude oil: Laboratory lamp setup and factors affecting it. *Water Research* 68: 304-315.
- Simonin, J. P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* 300: 254-263.
- Souza, B. S., Moreira, F. C., Dezotti, M. W. C., Vilar, V. J. P. & Boaventura, R. A. R. (2013). Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater. *Catalysis Today* 209: 201-208.
- Suárez, M., García-Rivas, J., García-Romero, E. & Jara, N. (2016). Mineralogical characterisation and surface properties of sepiolite from Polatli (Turkey). *Applied Clay Science* 131: 124-130.
- Tamayo, A., Kyziol-Komosinska, J., Sánchez, M. J., Calejas, P., Rubio, J. & Barba, M. F. (2012). Characterization and properties of treated smectites. *Journal of the European Ceramic Society* 32(11): 2831-2841.
- Tan, X., Liu, F., Hu, L., Reed, A. H., Furukawa, Y. & Zhang, G. (2017). Evaluation of the particle sizes of four clay minerals. *Applied Clay Science* 135: 313-324.
- Tatlier, M., Munz, G. & Henninger, S. K. (2018). Relation of water adsorption capacities of zeolites with their structural properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 264: 70-75.
- Velegraki, T. & Mantzavinos, D. (2015). Solar photo-Fenton treatment of winery effluents in a pilot photocatalytic reactor. *Catalysis Today* 240: 153-159.
- Virkutyte, J. & Varma, R. S. (2011). Photoinduced catalytic adsorption of model contaminants on Bi/Cu pillared montmorillonite in the visible light range. *Separation and Purification Technology* 78(2): 201-207.
- Wang, G., Wang, H. & Zhang, N. (2017). In situ high temperature X-ray diffraction study of illite. *Applied Clay Science* 146: 254-263.

Wang, N., Zheng, T., Zhang, G. & Wang, P. (2016). A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(1): 762-787.

Wang, S. & Peng, (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156(1): 11-24.

Wang, X., Ufer, K. & Kleeberg, R. (2018). Routine investigation of structural parameters of dioctahedral smectites by the Rietveld method. *Applied Clay Science* 163: 257-264.

Weller, M., Overton, T., Rourke, J. & Armstrong, F. (2014). *Química Inorgânica*. Bookman Editora.

Yahya, N., Aziz, F., Jamaludin, N. A., A. Mutalib, M., Ismail, A. F., W. Salleh, W. N., Jaafar, J., Yusof, N. & A. Ludin, N. (2018). A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (article in Press) doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.051.

Zhou, K. Wu, B., Dai, X. & Chai, X. (2018). Development of polymeric iron/zirconium-pillared clinoptilolite for simultaneous removal of multiple inorganic contaminants from wastewater. *Chemical Engineering Journal* 347: 819-827.

Zhu, Y., Zhu, R., Xi, Y., Xu, T., Yan, L., Zhu, J., Zhu, G. & He, H. (2018). Heterogeneous photo-Fenton degradation of bisphenol A over Ag/AgCl/ferrihydrite catalysts under visible light. *Chemical Engineering Journal* 346: 567-577.