

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

**Remoção de compostos recalcitrantes de água para  
consumo humano pelo processo Fenton heterogéneo**

Dissertação de Mestrado em Biotecnologia e Qualidade Alimentar

**Eunice Isabel Rodrigues Moreira**

Orientadores: Prof. Doutor José Alcides Peres

Inv. Doutor Marco Sousa Lucas



Vila Real, 2013



Dissertação apresentada à Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, como parte dos requisitos para a obtenção de grau de Mestre em Biotecnologia e Qualidade Alimentar.

*Ao meu avô Domingos,*

## Agradecimentos

A realização desta dissertação tornou-se para mim um desafio pessoal e académico, a elaboração da mesma não teria sido possível sem a ajuda de pessoas e identidades a quem passo a agradecer.

Ao meu orientador, Professor Doutor José Alcides Peres pela sugestão deste tema de trabalho, pela orientação, transmissão de conhecimentos e pela cuidada revisão do texto.

Ao meu co-orientador, Investigador Doutor Marco Lucas, pela ajuda que sempre me prestou ao longo do trabalho laboratorial, pela transmissão de conhecimentos, pelos conselhos amigos e pela sempre disponibilidade em me atender e ouvir.

Ao Professor Doutor Pedro Tavares pela gentil cedência do  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ , respetivas imagens SEM, Raio X e SQUID, bem como pela simpática ajuda sempre que solicitada e transmissão de conhecimentos.

Ao Investigador Doutor Gopal Shankar Mishra pela gentil cedência do GM-21.

À UTAD pelas condições gerais de trabalho. Aos docentes, técnico de laboratório e todos os colegas e investigadores do Laboratório de Águas do Departamento de Química da UTAD, pelo bom ambiente de trabalho que me proporcionaram. Ao Laboratório de Microbiologia Ambiental, o meu obrigado pela disponibilização do laboratório e equipamento.

Às minhas amigas e companheiras de laboratório, Diana Barreira e Cláudia Sousa sem vocês não seria possível entrar no laboratório a rir e sair a chorar de tanto rir. Obrigada por tornarem parte do trabalho mais fácil. Pela ajuda, motivação e carinho, nunca vou esquecer!

Aos meus pais, pela educação que me deram, força e motivação, fazendo de mim a pessoa que sou hoje. Por sempre me terem deixado o caminho livre para a escolha do meu futuro e pelo incentivo que sempre me deram para levar os meus estudos o mais longe possível. À minha avó Joaquina, à minha irmã Magda e restante família, obrigada pelo suporte e apoio!

Ao Joel, pelos “abanões” nos momentos mais complicados, pelo incentivo, sábios conselhos, carinho e paciência.

A todos os outros que se cruzam na minha vida, em especial à Ana, Cláudia, Diana e Tânia, que me ajudam a crescer enquanto pessoa, com as quais vivo coisas boas e más e me ensinam que “o que não nos mata deixa-nos mais fortes”!

## Resumo

Há uma necessidade crescente de se ter água para consumo humano de boa qualidade, isto porque, é a água que impulsiona a produção de alimentos e é também considerada um alimento por ser parte constituinte de todos os alimentos que consumimos. O aumento da população e o desenvolvimento industrial têm como consequência direta a geração de variados tipos de poluição. Os múltiplos tipos de poluentes (sólidos, líquidos e gasosos) são produzidos em diferentes escalas, observando-se, por exemplo, o aparecimento de novos compostos químicos, sintéticos e de difícil degradação, que promovem a diminuição da qualidade da água. Desta nova problemática surge a necessidade de se criarem novas soluções de tratamento como é o caso dos Processos de Oxidação Avançados (POA).

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a capacidade de aplicação de POA para eliminar poluentes recalcitrantes na água. Estudou-se o processo Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) nas suas formas homogénea e heterogénea para testar a eliminação de um composto modelo selecionado, o corante têxtil *Reactive Black 5* (RB5). A eficácia de cada um dos métodos foi avaliada pelo estudo da cinética de descoloração da solução aquosa de RB5 ao longo do tempo.

O processo Fenton homogéneo, para uma razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=10$ , permitiu uma descoloração da solução de RB5 de 98,5% em 30 minutos. No caso do processo Fenton heterogéneo foram utilizados como fontes de ferro dois materiais distintos i) complexo de ferro suportado em sílica (GM-21) e ii) óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio ( $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ ).

O estudo relativo ao processo Fenton heterogéneo foi mais aprofundado. Estudaram-se distintas condições operacionais: diferentes concentrações iniciais de catalisador, de corante e de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; várias temperaturas e valores iniciais de pH inicial do meio. A percentagem máxima de remoção de cor foi atingida com o  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  e foi de 82,5% para as condições iniciais de:  $[\text{RB5}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3] = 1,0 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . A possibilidade de reutilização do catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  foi também avaliada, tendo-se verificado que após 3 reutilizações a percentagem de descoloração é ainda de 32,5%.

**Palavras-chave:** água para consumo humano, compostos recalcitrantes, Processos de Oxidação Avançados, *Reactive Black 5*, Fenton homogéneo, Fenton heterogéneo.

## **Abstract - Removal of recalcitrant compounds in water for human consumption by heterogeneous Fenton**

There is a growing need of having drinking water of good quality, that's because water boost the food production and it's also food because it's the constituent of all food that we eat. The increase of population and industrial development has as a direct consequence in the generation of various types of pollution. The multiple types of pollutants (solids, liquids and gaseous) are produced at different scales, observing, for example, the appearance of new chemistry compounds, synthetic and hard to remove, which promotes a decrease in water quality. From this new problem emerge the need to create new water treatment solutions as the Advanced Oxidation Processes (AOP).

The main objective of this study was evaluating the ability of AOP application to remove recalcitrant pollutants from water. Fenton process ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) was studied in homogeneous and heterogeneous form to test the removal of a selected model compound, the textile dye *Reactive Black 5* (RB5). The efficiency of each method was studied following the kinetics of RB5 aqueous solutions over time.

Using homogeneous Fenton process, ratio  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=10$ , decolorization was 98.5% in 30 minutes. In the heterogeneous Fenton process were used as iron source two different materials i) silica pentacoordinate Schiff-base iron complex catalyst (GM-21) and ii) bismuth ferrite doped with lanthanum ( $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{FeO}_3$ ).

It was made a deep study about heterogeneous Fenton process. Different operational conditions were studied, such as different catalyst, dye and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration, as well as different temperatures and pH initial values. The maximum color removal (82.5%) was achieved with  $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{FeO}_3$  using as initial operational conditions:  $[\text{RB5}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{FeO}_3] = 1.0 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$  and  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ . The potential of recycle the catalyst  $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{FeO}_3$  was evaluated and it was verified that after 3 reuses the rate of color removal is still 32.5%.

**Keywords:** water for human consumption, recalcitrant compounds, Advanced Oxidation Processes, *Reactive Black 5*, homogeneous Fenton, heterogeneous Fenton.

## ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	V
RESUMO .....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS .....	X
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS .....	XIV
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>2</b>
1.1. A ÁGUA .....	2
1.1.1. Importância da água.....	3
1.1.2. A água como nutriente essencial .....	6
1.1.3. A água para consumo humano.....	9
1.1.4. A poluição da água .....	11
i) Compostos recalcitrantes .....	11
ii) Legislação aplicável a água para consumo humano .....	14
1.1.5. A indústria têxtil .....	15
i) Corantes têxteis .....	16
ii) Corantes reactivos .....	18
1.2. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS E ÁGUAS RESIDUAIS.....	19
1.2.1. Processos de Oxidação Avançados (POA).....	21
1.2.1.1. O reagente de Fenton.....	26
i) Principais variáveis envolvidas na reação Fenton .....	27
ii) O processo Fenton heterogéneo.....	28
1.3. OBJETIVOS DO TRABALHO .....	30
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
2.1. MATERIAL.....	32
2.1.1. Corante <i>Reactive Black 5</i> .....	32
2.1.2. Caracterização dos catalisadores heterogéneos .....	33
i) Óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio - $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ .....	33
ii) Complexo de ferro suportado em sílica - GM-21 .....	40
2.2. MÉTODOS .....	41
2.2.1. Metodologias analíticas .....	41
2.2.2. Processo Fenton .....	44



2.2.2.1. Processo Fenton homogéneo .....	44
2.2.2.2. Processo Fenton heterogéneo .....	46
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
3.1. PROCESSO FENTON HOMOGÉNEO.....	50
3.2. PROCESSO FENTON HETEROGÉNEO.....	52
3.2.1. Avaliação dos catalisadores como sólidos adsortivos .....	53
3.2.2. Efeito do pH no processo Fenton heterogéneo .....	53
3.2.2.1. Efeito do pH no processo Fenton heterogéneo com GM-21 .....	54
3.2.2.2. Efeito do pH no processo Fenton heterogéneo com $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ .....	55
3.2.3. Caracterização do material heterogéneo $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ .....	56
3.2.4. Influência das condições experimentais no processo Fenton heterogéneo com $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ .....	60
3.2.4.1. Efeito da temperatura de calcinação do $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ .....	60
3.2.4.2. Efeito da concentração de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ .....	62
3.2.4.3. Efeito da concentração de corante RB5 .....	64
3.2.4.4. Efeito da concentração de peróxido de hidrogénio .....	66
3.2.4.5. Efeito da temperatura de reação .....	68
3.2.4.6. Ensaio de reutilização .....	69
3.2.4.7. Mineralização da solução de corante RB5 .....	74
<b>4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO .....</b>	<b>76</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>79</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>84</b>

## Índice de Figuras

Figura 1.1 - Ciclo hidrológico. ....	2
Figura 1.2 - Distribuição da água no planeta. ....	4
Figura 1.3 - Água necessária para a produção de diferentes alimentos. ....	6
Figura 1.4 - Roda dos alimentos. ....	7
Figura 1.5 - Percentagem de água em alguns alimentos. ....	8
Figura 1.6 - Esquema geral de uma estação de tratamento de água (ETA). ....	10
Figura 1.7 - Principais fontes de introdução e distribuição de PPCP no meio ambiente. .....	13
Figura 1.8 - Descarga de um efluente têxtil num curso de água natural. ....	15
Figura 1.9 - Diferentes processos de remoção de contaminantes. ....	20
Figura 2.1 - Corante <i>Reactive Black 5</i> (RB5). ....	32
Figura 2.2 - Transformação estrutural da simetria do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ . ....	34
Figura 2.3 - Síntese do $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ por co precipitação. ....	35
Figura 2.4 - Diagrama de transições eletrónicas. ....	36
Figura 2.5 - Representação esquemática do funcionamento de um aparelho de difração de raio X. ....	36
Figura 2.6 - Difratómetro de raio-X. ....	37
Figura 2.7- Microscópio eletrónico de varrimento (SEM). ....	38
Figura 2.8- Microscópio Eletrónico de Transmissão (TEM). ....	39
Figura 2.9 - Preparação do complexo de ferro suportado em sílica (GM-21). ....	40
Figura 2.10 - Espectro eletromagnético. ....	41
Figura 2.11 - Espectrofotómetro UV/vis <i>Spectronic genesys 2PC</i> . ....	42
Figura 2.12 - Sulfato de ferroheptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). ....	44
Figura 2.13 - Esquema da instalação experimental da oxidação química do corante <i>Reactive Black 5</i> pelo processo Fenton homogéneo. ....	45
Figura 2.14 - Esquema da instalação experimental da oxidação química do corante <i>Reactive Black 5</i> pelo processo Fenton heterogéneo. ....	46
Figura 2.15 - Catalisadores: 1 - complexo de ferro suportado em sílica e 2 - óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio. ....	47
Figura 3.1 - Remoção de cor relativa ao processo de Fenton homogéneo. Condições experimentais: $[\text{RB5}] = 100 \text{ mg/L}$ ; $\text{pH} = 5$ . ....	51

Figura 3.2 - Efeito do pH na descoloração de uma solução de corante RB5 utilizando como catalisador complexo de ferro suportado em sílica – GM-21. Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; [GM - 21] = 1,0 g/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,0 x 10 <sup>-3</sup> mol/L.....	54
Figura 3.3 - Efeito do pH na descoloração da solução de RB5 utilizando como catalisador complexo de ferro suportado em sílica - GM-21. ....	55
Figura 3.4 - Efeito do pH na descoloração do corante RB5 utilizando como fonte de ferro Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> . Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,0 x 10 <sup>-3</sup> mol/L; [Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> ] = 1,0 g/L. ....	56
Figura 3.5 - Espectros de difração de raio-X a diferentes temperaturas de calcinação (450 - 550°C), indexação ao sistema ortorrômbico <i>Pn2<sub>1</sub>a</i> (Carvalho <i>et al.</i> , 2013). ....	57
Figura 3.6 - Imagem SEM do Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> calcinado a 500°C. ....	58
Figura 3.7 - Imagens TEM do Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> calcinado a 500°C, 1 e 2- Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> , 3- Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> em <i>dark field</i> , 4- histograma tamanho de partícula.. ....	58
Figura 3.8 - Análise SQUID do catalisador Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> 500°C, medido a 300K. ....	59
Figura 3.9 - Influência da temperatura de calcinação do Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> na descoloração da solução de RB5 pelo processo Fenton heterogêneo. Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,0 x 10 <sup>-3</sup> mol/L; [Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> ] = 1,0 g/L, pH = 5, T = 20°C...	61
Figura 3.10 - Resultados referentes à remoção de cor da solução de RB5 por adsorção com o catalisador Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> a diferentes concentrações. Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; pH = 5. ....	62
Figura 3.11 - Efeito da concentração inicial de Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> na descoloração de uma solução de corante RB5. Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,0 x 10 <sup>-3</sup> mol/L; pH = 5; T = 20°C. ....	63
Figura 3.12 - Resultados referentes à remoção de cor de soluções de RB5 com diferentes concentrações, por adsorção com Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> . Condições experimentais: [Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> ] = 1,0g/L; pH = 5; T = 20°C. ....	65
Figura 3.13 - Efeito da utilização do catalisador Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> na descoloração de soluções a diferentes concentrações de corante RB5. Condições experimentais: [Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> ] = 1,0 g/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,0 x 10 <sup>-3</sup> mol/L; pH = 5; T = 20°C. ....	66
Figura 3.14 - Efeito da concentração de peróxido de hidrogénio na descoloração de solução de corante RB5. Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; [Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> ] = 1,0 g/L; pH = 5; T = 20°C. ....	67

Figura 3.15 - Efeito da temperatura de reação na descoloração de uma solução de corante RB5. Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; [Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> ] = 1,0 g/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,0 x 10 <sup>-3</sup> mol/L; pH = 5.....	69
Figura 3.16 - Remoção de cor pelo processo Fenton heterogéneo, nas condições ideais, usando Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> como fonte de ferro. ....	70
Figura 3.17 - Resultados referentes à descoloração de uma solução de corante RB5 durante os 30 minutos iniciais de adsorção para os ensaios de recuperação do catalisador Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> . Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; [Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> ] = 1,0 g/L, pH = 5. ....	71
Figura 3.18 - Resultados finais de remoção de cor por reutilização do catalisador Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> . [RB5] = 20 mg/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,0 x 10 <sup>-3</sup> mol/L; [Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> ] = 1,0 g/L; pH = 5; Temperatura = 20°C. ....	72
Figura 3.19 - Resultados finais para a remoção de cor do corante RB5 após ensaios de reutilização do material heterogéneo. 1: remoção de 34,1%; 2: remoção de 55,9%; 3: remoção de 63,9% e 4: remoção de 82,5%.....	73
Figura 3.20 - Evolução do espectro UV/vis do ensaio de Fenton heterogéneo realizado nas condições ideais. Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,0 x 10 <sup>-3</sup> mol/L; [Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> ] = 1,0 g/L; pH = 5; Temperatura = 20°C. ....	73
Figura 3.21 - Evolução do carbono orgânico total e peróxido de hidrogénio residual ao longo de ensaio de Fenton heterogéneo com [Bi <sub>0,7</sub> La <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> ] = 1,0 g/L. [RB5] = 20 mg/L; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2,0 x 10 <sup>-3</sup> mol/L; pH = 5; T = 20°C. ....	74

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Tipos de corantes têxteis classificados no Colour Index com base no modo de aplicação (Lucas, 2005). .....	17
Tabela 1.2 - Potenciais padrão de algumas espécies oxidantes (Peres e Lucas, 2011). .	23
Tabela 1.3 - Processos de Oxidação Avançados aplicados no tratamento de águas e águas residuais (Peres e Lucas, 2011). .....	24
Tabela 1.4 - Áreas de aplicação dos Processos de Oxidação Avançados (Peres e Lucas, 2011). .....	25
Tabela 2.1 - Estrutura química, adsorção máxima e massa molar do corante RB5. ....	33
Tabela 2.2 - Condições experimentais utilizadas na oxidação do corante RB5 pelo processo Fenton homogêneo. ....	45
Tabela 3.1- Remoção de cor de solução [RB5] = 100 mg/L pelo processo Fenton homogêneo. Tempo de reação: 30 minutos. ....	51
Tabela 3.2 - Condições ideais para ensaio de reutilização de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ em processo Fenton heterogêneo. ....	70

## Lista de abreviaturas

$\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$	Óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio
$\text{CBO}_5$	Carência Bioquímica de Oxigénio
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CQO	Carência Química de Oxigénio
DIPA	diisopropanolamina
DQA	Diretiva Quadro da Água
$E^0$	Potencial de Redução
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
GM-21	Complexo de ferro suportado em sílica
ICI	<i>Imperial Chemical Industries</i>
INAG	Instituto Nacional da Água
MIPA	isopropanolamina
PNA	Plano Nacional da Água
PNUEA	Plano Nacional para o Uso Eficiente da Água
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PPCP	<i>Pharmaceutical and Personal Care Products</i>
RB5	<i>Reactive Black 5</i>
rpm	Rotações por minuto
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
UE	União Europeia
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Radiação Ultravioleta
XRD	<i>X-Ray diffraction</i>
$\lambda$	Comprimento de onda

## **1. Introdução**

---

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. A água

A água é um líquido incolor, inodoro e insípido. A molécula da água é constituída por dois átomos de hidrogénio e um de oxigénio, sendo o único composto que existe na natureza, simultaneamente, em três estados físicos: sólido, líquido e gasoso. De um modo geral, pode dizer-se que a quantidade total de água existente na Terra se tem mantido constante desde o aparecimento do Homem. A água presente na Terra constitui a hidrosfera e distribui-se por três reservatórios principais: os oceanos, os continentes e a atmosfera, entre os quais existe uma circulação perpétua, denominada de ciclo hidrológico ou ciclo da água (INAG, 2004).

A radiação solar e a força da gravidade são os principais agentes que governam os processos do ciclo hidrológico. Como se pode observar na Figura 1.1 é possível distinguir quatro processos básicos no ciclo hidrológico: evaporação, transpiração, precipitação e infiltração (Heller, 2006).



Figura 1.1 - Ciclo hidrológico.

O ciclo hidrológico pode definir-se como um sistema fechado no qual a água passa do globo terrestre para a atmosfera, na fase de vapor, e regressa àquele, nas fases



líquida e sólida. A transferência de água da superfície do globo para a atmosfera, sob a forma de vapor, dá-se por evaporação, por transpiração das plantas e dos animais e por sublimação (passagem direta da fase sólida para a fase de vapor). A sublimação representa uma percentagem insignificante do ciclo hidrológico perante a que é envolvida nos mecanismos de evaporação e transpiração (evapotranspiração).

A água que precipita nos continentes reparte-se em três parcelas: uma que é reenviada para a atmosfera por evapotranspiração e duas que dão origem ao escoamento superficial e subterrâneo (INAG, 2004).

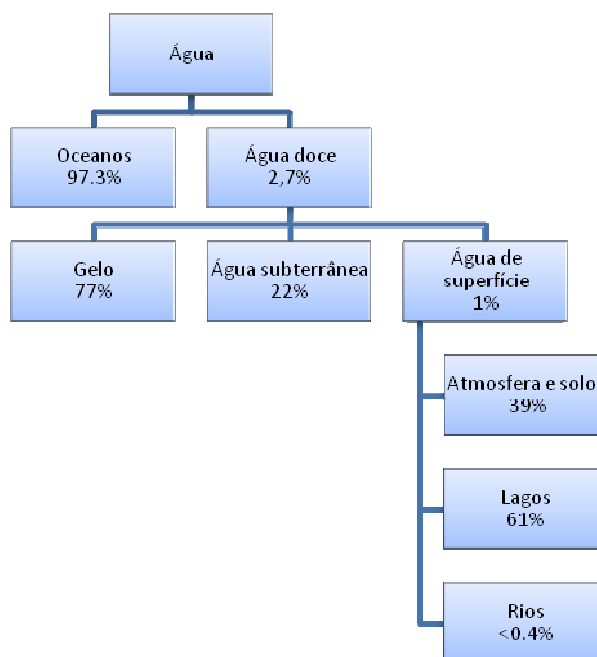
### **1.1.1.Importância da água**

Uma água de boa qualidade é fundamental para a manutenção da vida humana e um perfeito equilíbrio alimentar. Numa perspetiva geral impulsiona e controla os ciclos de nutrientes, a produção de alimentos e a economia de muitos países e regiões. A sustentabilidade deste bem essencial passa pela manutenção do ciclo hidrológico e pela melhor relação quantidade/qualidade de água. Deste modo, a situação ideal seria proporcionar a todas as populações água de boa qualidade e em quantidade adequada, porque a água tem um papel importante na qualidade de vida e na sustentabilidade global do planeta (Tundisi, 2009).

O crescimento demográfico e a consequente expansão económica mundial traduzem-se num aumento da procura de água, quer pela ampliação do número de usos quer pelo volume requerido. Além do maior consumo de água observam-se problemas crescentes de deterioração da qualidade da água resultantes de múltiplos fenómenos de poluição (Pereira, 2004).

A disponibilidade de água é uma das maiores preocupações do século XXI, porque as reservas de água são finitas e dependentes do clima. O volume total de água no planeta é estimado em 1,4 mil milhões de  $\text{km}^3$ , dos quais apenas 35 milhões de  $\text{km}^3$  correspondem a água doce. A maior parte da água doce apresenta-se no estado sólido (gelo ou neve), armazenada na Antártida e na Gronelândia. As principais fontes de água para uso humano são os lagos, os rios e os aquíferos de pequena profundidade (Azevedo, 2009).

Na Figura 1.2 apresenta-se esquematicamente a distribuição de água no planeta.



**Figura 1.2** - Distribuição da água no planeta.

Na Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUMAD), também conhecida como Rio-92 ou Cimeira da Terra, foi proposto o programa “Água para produção de alimentos e desenvolvimento rural sustentável”, o qual considerou que:

*“a sustentabilidade da produção de alimentos depende cada vez mais de práticas saudáveis e eficazes de uso e conservação da água, de entre as quais se destaca o desenvolvimento e gestão da irrigação, inclusive a gestão das águas em zonas de agricultura de sequeiro, o suprimento de água para a criação de animais, aproveitamentos pesqueiros de águas interiores e agrossilvicultura. Assegurar a segurança alimentar constitui uma prioridade em muitos países e a agricultura não deve apenas proporcionar alimentos para populações em crescimento, mas também economizar água para outras finalidades”* (ONU, 1992).

Na Conferência das Nações Unidas sobre Desenvolvimento Sustentável, também conhecida como Rio+ 20, que se realizou no Rio de Janeiro, em Junho de 2012, foi amplamente debatido o tema do uso eficiente de água para a produção de alimentos e para o desenvolvimento sustentável. 70% da água doce hoje utilizada no mundo destina-se à agricultura. O desafio global será reduzir o consumo de água aumentando a produção de alimentos. À medida que a população mundial aumentar de 7 para 9 mil milhões, como se prevê para o ano 2040, e o número de consumidores de classe média

aumentar 3 mil milhões nos próximos 20 anos, a demanda por recursos aumentará de forma exponencial. Até 2030, o mundo precisará, no mínimo, mais 50% de alimentos, mais 45% de energia e mais 30% de água. Segundo o Relatório das Nações Unidas sobre Sustentabilidade Global “é essencial que se adote uma nova relação entre alimentos, água e energia em vez de serem tratados isoladamente. Surge, assim, a necessidade das pessoas fazerem escolhas mais sustentáveis, no que toca, por exemplo, à pegada ecológica, visto que de 70% de toda a água doce usada no mundo, dois terços são usados para produzir alimentos de origem animal e a irrigação necessária para produzir a quantidade de alimentos desperdiçados anualmente é estimada como sendo equivalente às necessidades de água doméstica de 9 mil milhões de pessoas (ONU, 2012).

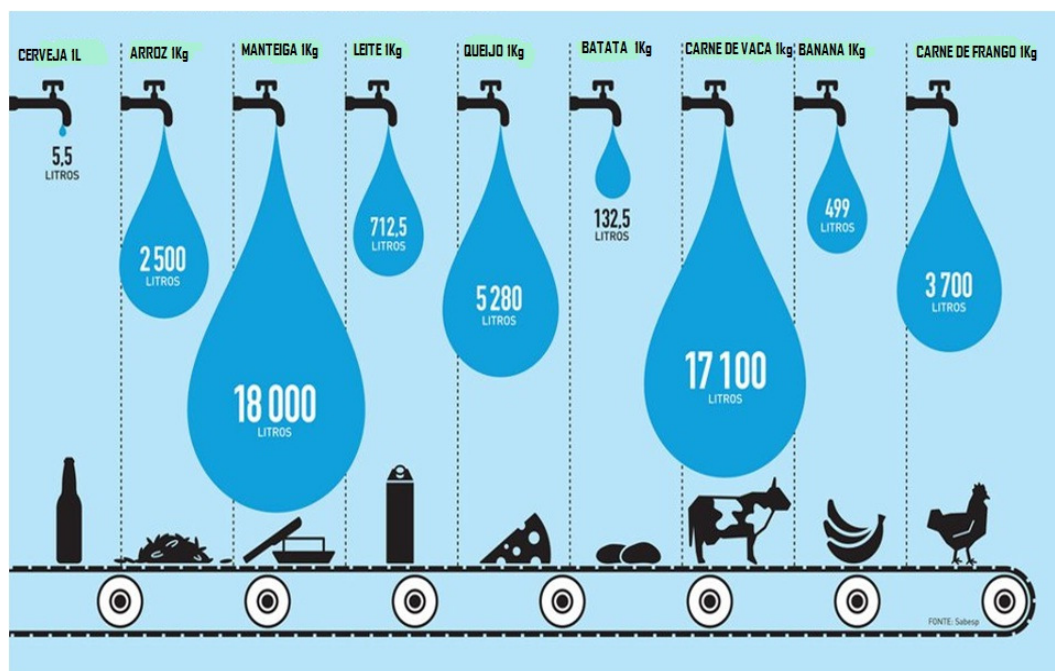
O atual dilema relativo ao crescente uso da água para produzir alimentos consiste em:

- a) Retirar água da agricultura de regadio para atender ao crescimento urbano, à produção industrial e às exigências ambientais, que são cada vez maiores; ou
- b) Melhorar a eficiência dos métodos/sistemas de irrigação, da gestão da agricultura de regadio e da drenagem agrícola, para manter a competitividade e a expansão das áreas produtoras de alimentos com menor dotação de água (Naves *et al.*, 2009).

Segundo o Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água (PNUEA), em 2000 as estimativas apontavam para um desperdício no uso de água no sector agrícola de 40%, sendo em 2009 o desperdício de água na ordem de 37,5%. Este programa estipulou que as metas a alcançar para o desperdício de água por sector, aplicáveis numa execução de 10 anos, seriam de 35% para o sector agrícola. Ou seja, pretende alcançar-se uma eficiência de uso da água de 65% em 2020 (PNUEA, 2012).

Pode dizer-se que a agricultura é um grande consumidor de água, no entanto, dela surgem benefícios para a sociedade. A água utilizada para produzir alimentos, também chamada de “água virtual” ou “pegada de água” é a água que não se vê, foi gasta durante os processos da cadeia produtiva, desde a produção de matérias-primas, até ao consumo final. Por exemplo, para a produção de um quilo de trigo são necessários 1000 litros de água (Azevedo, 2009), para a produção de um quilo de arroz são necessários quase 3000 litros, segundo o relatório “Waterfootprints of Nations” de 2004. Para se produzir um quilo de carne necessitam-se aproximadamente de 16 000 litros de água.

Na Figura 1.3 está ilustrada a quantidade de água que é utilizada para produzir um quilograma de vários produtos que consumimos no dia-a-dia (Naves *et al.*, 2009).



**Figura 1.3** - Água necessária para a produção de diferentes alimentos.

### 1.1.2. A água como nutriente essencial

O corpo humano é formado por cerca de 70% de água. A água é o principal constituinte de células, tecido e órgãos, e é essencial para a vida. Apesar da sua enorme importância, a água é muitas vezes esquecida nas recomendações alimentares.

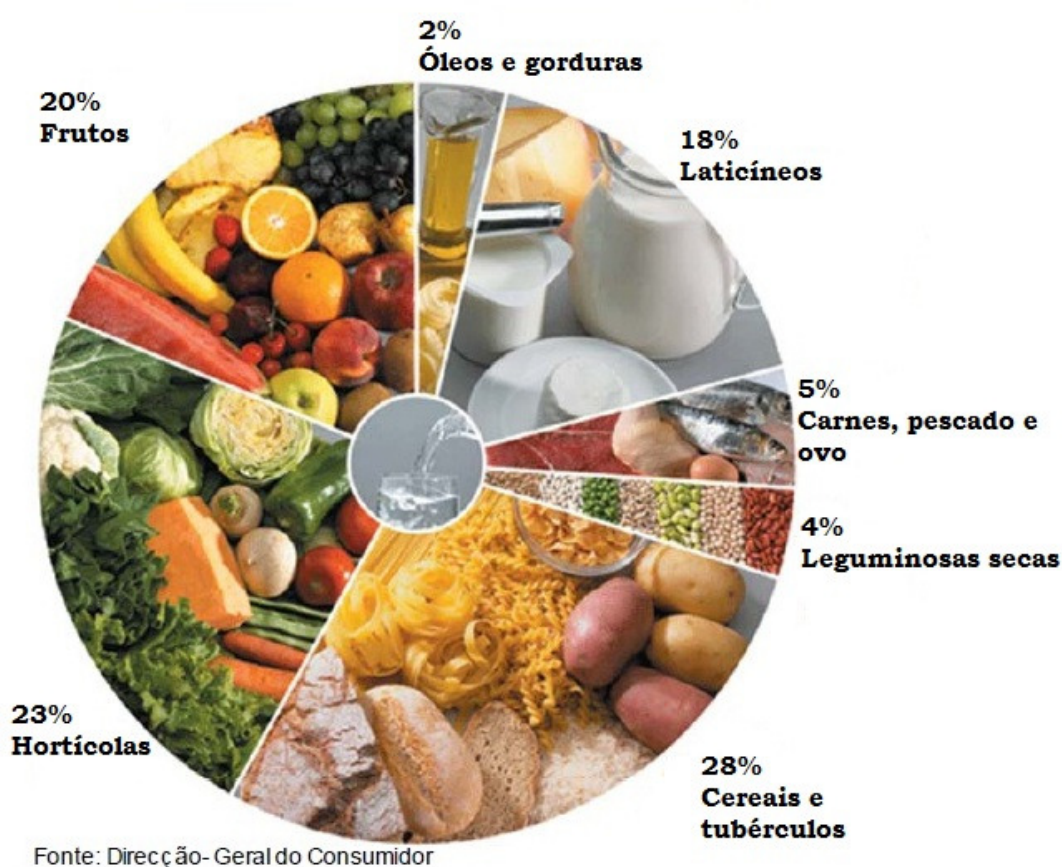
Jéquier e Constant (2009) classificam a água como o constituinte multifuncional do corpo humano. Atribuem-lhe as funções de material de construção, solvente e meio de reação, transportador, termorregulador, lubrificante natural e amortecedor.

De entre as várias funções no organismo podem mencionar-se (Gava *et al.*, 2008):

- Solvente universal indispensável aos processos metabólicos;
- Manutenção da temperatura corporal;
- Manutenção da pressão osmótica dos fluidos e do volume das células;
- Participação como reagente de um grande número de reações metabólicas.

A água é também, no nosso corpo, fonte de flúor, um mineral essencial necessário para a formação e manutenção do esmalte dentário e resistência à perda de dentes.

Para além destas funções a comunidade científica, em especial nutricionistas e dietistas, recomenda a ingestão de cerca de 2 litros de água por dia na forma pura ou através de alimentos (Gava *et al.*, 2008). Em 2008 a Direção Geral do Consumidor incluiu a água na Roda dos Alimentos como alimento central, como se pode observar na Figura 1.4. Na roda dos alimentos a água não possui nenhum grupo próprio, está representada em todos os grupos pois faz parte da constituição de quase todos os alimentos. Sendo imprescindível à vida, é fundamental que se beba diariamente e em abundância.



**Figura 1.4** - Roda dos alimentos.

O teor de água nos alimentos é bastante variável podendo ser, por exemplo, 50 a 70% em carnes, mais de 85% em bebidas, 88% no leite e 75 a 95% em frutas e vegetais (Figura 1.5). São estes valores tão elevados que tornam os alimentos perecíveis (Gava *et al.*, 2008).



**Figura 1.5** - Percentagem de água em alguns alimentos.

Além da água ser o principal constituinte dos alimentos que ingerimos regularmente, também quase todas as técnicas de processamento de alimentos como, por exemplo, congelamento, emulsificação e espessamento, envolvem o seu uso.

Vários são os benefícios que a água tem para a saúde: diminuição do risco de cancro da bexiga, mama e cólon, bem como a diminuição da probabilidade de formação de cálculos renais está associada ao consumo de água potável de qualidade (Brown, 2011). Outros benefícios têm sido associados ao consumo de água como o melhor funcionamento dos intestinos, diminuição de infecções urinárias e benefícios para a pele, já que a água é um hidratante natural.

Uma deficiência de consumo de água pode levar a desidratação. Os sintomas de desidratação vão desde tonturas, náuseas, aumento do ritmo cardíaco e da temperatura corporal, em casos severos de desidratação pode levar à falha dos rins e consequente morte (Brown, 2011).

Pelo contrário, um excessivo consumo de água pode trazer problemas de toxicidade. Elevadas quantidades de água ingeridas podem levar a hiponatremia que corresponde ao transtorno dos sais presentes no sangue no qual a concentração de sódio no plasma sanguíneo é menor do que o normal. Água em excesso pode também acumular-se nos pulmões e cérebro, as consequências podem ser perigosas e incluem dores de cabeça, náuseas, vômitos, coma e até mesmo a morte. A intoxicação por água é

muito raro, no entanto já foram registados casos em corredores de maratona e doentes psicóticos pelo consumo de água (Brown, 2011).

### **1.1.3. A água para consumo humano**

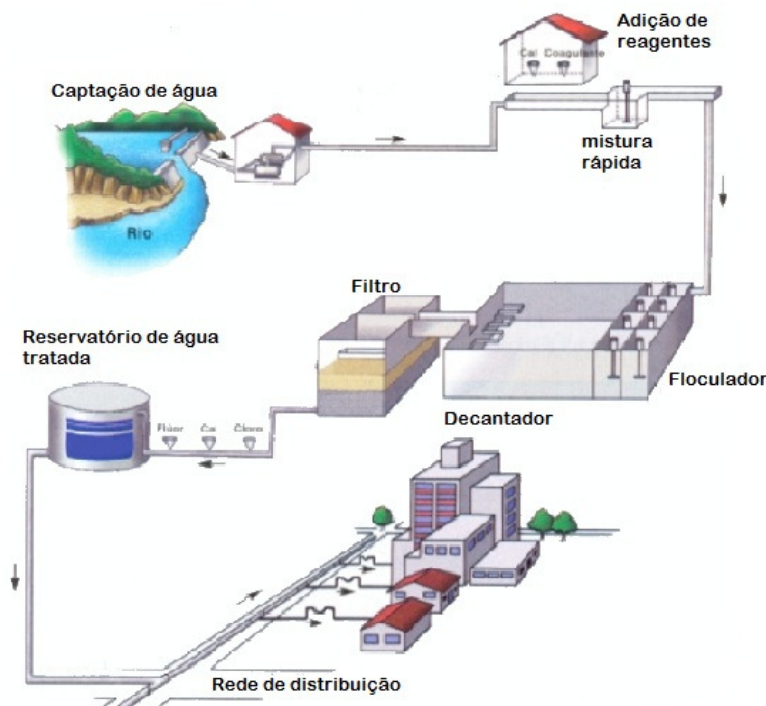
“O direito humano à água”, afirma o Comité das Nações Unidas sobre Direitos Económicos, Sociais e Culturais, “deve garantir a todas as pessoas o direito a água suficiente, segura, fisicamente acessível e a um bom preço, para uso doméstico e pessoal.” O acesso universal à água é um dos maiores desafios de desenvolvimento com que a comunidade internacional se depara no início do século XXI (Relatório de Desenvolvimento Humano, 2006).

A evolução da qualidade de vida da população mundial arrastou consigo uma maior preocupação com os bens essenciais. A água passou de um recurso que parecia inesgotável para muitas sociedades, para um bem de preservação fundamental (Beleza, 2005).

Desde a captação da água até ao seu consumo, processam-se várias etapas que, fruto do desenvolvimento tecnológico, têm sido continuamente melhoradas de forma a assegurar a qualidade dentro de parâmetros considerados seguros para a saúde humana.

A água que consumimos pode ter origem subterrânea ou superficial. A subterrânea provém de aquíferos e a superficial de rios, lagos e albufeiras. Após a captação, a água é conduzida para as Estações de Tratamento de Água (ETA), onde será posteriormente tratada. Na Figura 1.6 está representado o esquema geral de uma Estação de Tratamento de Água (Carneiro, 2007).





**Figura 1.6** - Esquema geral de uma estação de tratamento de água (ETA).

O tratamento de água para consumo humano realizado numa ETA envolve, em geral, várias operações unitárias que incluem tipicamente: a pré-oxidação, a coagulação/floculação química, a sedimentação, a filtração e a desinfecção final.

O reconhecimento da importância vital dos recursos hídricos levou a União Europeia (UE) a adotar a Diretiva Quadro da Água (DQA), para o espaço europeu. Para além de proporcionar o enquadramento para a gestão da água, a DQA estabelece objetivos globais a atingir em todos os países da UE até 2015. Adicionalmente, define que a gestão da água deve ser feita à escala das bacias hidrográficas tendo em consideração as necessidades agrícolas, industriais e dos particulares. Os recursos hídricos devem, ainda, ser geridos de uma forma sustentável e integrada, com o objetivo de garantir qualidade e quantidade para as sociedades de hoje. A União Europeia define água para consumo como: “Toda a água, no seu estado original ou após tratamento, destinada a ser bebida, a cozinhar, à preparação de alimentos ou para outros fins domésticos, independentemente da sua origem e de ser ou não fornecida a partir de uma rede de distribuição, de um camião ou navio cisterna, em garrafas ou outros recipientes”, ou numa perspetiva diferente: “Toda a água utilizada numa empresa da indústria alimentar para o fabrico, transformação, conservação ou comercialização de



produtos ou substâncias destinados ao consumo humano, exceto se as autoridades nacionais competentes determinarem que a qualidade da água não afeta a salubridade do género alimentício na sua forma acabada”.

#### **1.1.4. A poluição da água**

A poluição da água pode ter origem química, física ou biológica, sendo que, em geral, a adição de um tipo destes poluentes altera também as outras características da água. Desta forma, o conhecimento das interações entre os poluentes e a água é de extrema importância para que se possa lidar da melhor forma possível com as fontes de poluição (Pereira, 2004). Sendo os efluentes líquidos os responsáveis por grande parte da carga poluente emitida no planeta, têm merecido especial atenção por parte dos órgãos de legislação ambiental e de todas as comunidades.

As exigências legislativas são crescentes e abrem espaço para a procura de alternativas de processos de tratamento de efluentes, bem como para a implementação dos processos convencionais em maior número.

##### **i) Compostos recalcitrantes**

A problemática dos compostos orgânicos recalcitrantes tornou-se relevante para a comunidade científica e para o público geral com a publicação de “Silent Spring” (Carson, 1962). Este livro alertou para os problemas atuais e potenciais causados pela acumulação no ambiente de compostos orgânicos que não são prontamente destruídos pela atividade biológica natural e, desse modo, atingem concentrações que se provam tóxicas para o homem e para a vida selvagem ou têm outros efeitos inaceitáveis (Knapp *et al.*, 2003). Durante os anos 50 existia a convicção que todos os químicos eram suscetíveis de degradação microbiológica desde que se encontrasse o organismo certo e as condições de degradação fossem otimizadas. Mais tarde veio a provar-se que muitos produtos químicos que surgiam no ambiente não eram degradados e persistiam por longos períodos. A perceção desta problemática levou à realização de várias pesquisas para eliminar estes poluentes já que, embora de difícil degradação, a sua destruição é sempre possível (Knapp *et al.*, 2003).

Entende-se por recalcitrante todo o composto que de algum modo é difícil de degradar, mas não necessariamente impossível. Alguns compostos orgânicos recalcitrantes conseguem persistir durante longos períodos de tempo no ambiente e/ou

resistir a processos de tratamento de efluentes. Os produtos químicos recalcitrantes resistem à biodegradação por variadas razões, sendo alguns mais resistentes que outros. Assim, a resistência à degradação ou a reduzida velocidade a que esta ocorre, que é o que torna um composto recalcitrante, poderá dever-se a fatores relacionados com o composto, com o ambiente ou à combinação de ambos. Os fatores de dimensão química que influenciam a biodegradação de compostos recalcitrantes podem ser: o estado físico, a solubilidade, a hidrofobicidade, a adsorvidade, o tamanho, a forma, a carga, a toxicidade e a estrutura molecular. Relativamente aos fatores relacionados com o ambiente, estes podem ser agrupados em duas categorias: fatores bióticos, como a presença de organismos adequados à sua degradação e fatores abióticos. Nestes últimos incluem-se fatores físicos, como a temperatura e a pressão, e fatores químicos como: presença de nutrientes, presença de oxigénio (como recetor de eletrões, como substrato ou ainda como agente inibidor), presença de recetores de eletrões alternativos, o pH, a presença de materiais inibidores, o tipo de solo, o nível de humidade e o tipo de água (doce, salobra, salina). O comportamento e destino dos produtos químicos no ambiente são determinados pelas suas propriedades físico-químicas e pela natureza do meio ambiente (Knapp *et al.*, 2003).

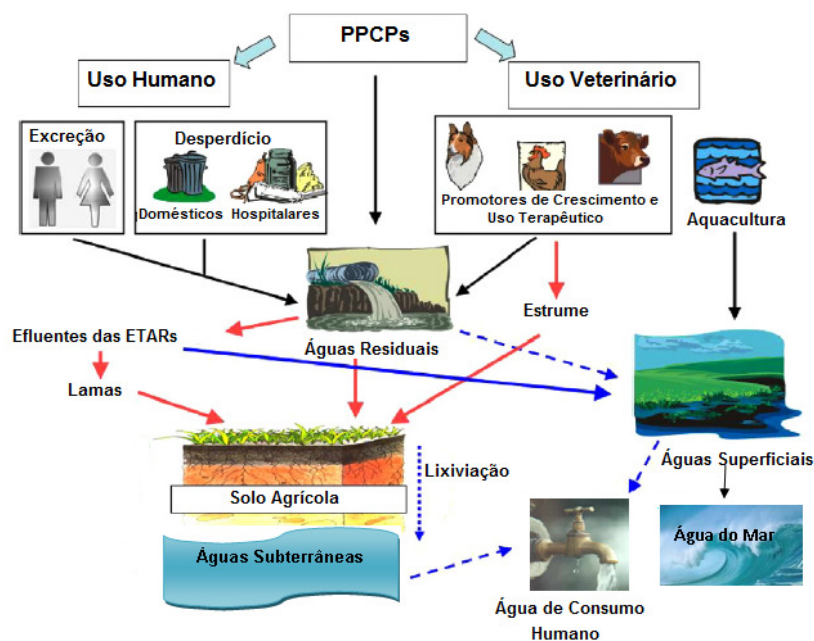
Diversos compostos orgânicos, tanto de baixo quanto de elevado peso molecular, persistem por longos períodos de tempo em solos, subsolos, aquíferos subterrâneos, águas superficiais e sedimentos aquáticos. Destes compostos são exemplos os corantes têxteis, os pesticidas que pertencem à classe dos POP (Poluentes Orgânicos Persistentes), os antibióticos e outros produtos derivados de medicamentos e compostos fenólicos perigosos para o homem e o ambiente.

Outra classe de compostos recalcitrantes são os Produtos Farmacêuticos e de Cuidado Pessoal (PPCP), estes produtos são substâncias de uso generalizado, amplamente detetadas em águas superficiais e subterrâneas naturais (Hijosa-Valsero *et al.*, 2010).

Embora já se tenha conhecimento da existência de PPCP no ambiente aquático há cerca de trinta anos, a presença destes compostos em matrizes ambientais só despertou o interesse da comunidade científica na segunda metade dos anos noventa (Silva, 2010). Neste sentido, a ocorrência de PPCP em matrizes ambientais não é uma constatação recente, tendo-se tornado mais evidente na última década devido, principalmente, à grande evolução das metodologias analíticas permitindo e/ou facilitando a deteção de

reduzidas concentrações destes compostos. Nos últimos anos, estudos efetuados em diversos países da Europa e no continente americano, evidenciaram a presença de mais de oitenta PPCP diferentes em matrizes ambientais como efluentes, águas superficiais e subterrâneas, embora menos frequentemente em água de abastecimento (Silva, 2010).

Na Figura 1.7 representa-se um esquema simplificado das principais fontes de introdução e distribuição de PPCP no ambiente.



**Figura 1.7** - Principais fontes de introdução e distribuição de PPCP no meio ambiente. (Silva, 2010).

Os fármacos ministrados ao Homem são diretamente absorvidos pelo organismo e sujeitos a diversas reações metabólicas. Uma quantidade significativa dessas substâncias originais e correspondentes metabolitos são excretados por via urinária e fecal e eliminadas pelos esgotos domésticos. Outra fonte potencial de contaminação ambiental resulta da deposição de resíduos provenientes das indústrias farmacêuticas em aterros sanitários ou da eliminação inapropriada dos medicamentos que estão fora do prazo de validade nos esgotos domésticos, assim como as águas residuais hospitalares. Quanto aos produtos de higiene e cuidado pessoal diferem dos produtos farmacêuticos na medida em que não existe qualquer tipo de recomendação relativamente aos mesmos. Estes chegam ao ambiente essencialmente através das descargas de esgotos domésticos e industriais.

A elevada polaridade e a baixa biodegradabilidade destes compostos, especialmente os produtos farmacêuticos, conduz a uma ineficiente remoção nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR), contaminando assim as águas superficiais e subterrâneas, fonte usual de água destinada ao consumo humano. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) sustenta que as ETAR não estão preparadas para a remoção desta classe de compostos (Kot-Wasik, 2007).

Assim, verifica-se que técnicas de tratamento convencionais de águas e águas residuais como a coagulação, a floculação, a sedimentação e os tratamentos biológicos por lamas ativadas têm demonstrado pouco sucesso na remoção de PPCP (Lee, 2010).

Nos últimos 10 anos diversas pesquisas, esforços e metodologias têm sido desenvolvidas por parte da comunidade científica no sentido de documentar a ocorrência e o destino a dar a estes contaminantes emergentes. A análise e tratamento destes contaminantes aumentam à medida que surgem novos materiais de extração, deteção e quantificação, assim como com a diminuição dos limites de quantificação por técnicas de análise avançadas. A espectroscopia de massa acoplada com Cromatografia gasosa ou Cromatografia líquida são as técnicas de deteção e quantificação preferidas nos dias de hoje (Spongber *et al.*, 2008).

## **ii) Legislação aplicável a água para consumo humano**

A legislação relativa à qualidade da água para consumo humano, tem sido ultimamente foco de muita atenção, não só pela importância de se ter uma água de qualidade de modo a proteger a saúde humana, como também no sentido de preservar o futuro deste recurso.

O Decreto-lei nº 236/98 estabelece 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.

A Diretiva 98/83/CE do Conselho Europeu de 3 de novembro de 1998, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, tem por objetivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes de qualquer contaminação da água, assegurando a sua salubridade e limpeza na União Europeia.

A Diretiva 2000/60/CE do Conselho Europeu, de 23 de outubro de 2000, estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água. Nesta

diretiva a UE estabelece um quadro para a proteção das águas interiores de superfície, das águas subterrâneas, das águas de transição e das águas costeiras. Os objetivos principais são a prevenção e redução da poluição, a promoção de uma utilização sustentável da água, a proteção do ambiente, a melhoria do estado dos ecossistemas aquáticos e a atenuação dos efeitos das inundações e das secas, de modo a alcançar um “bom estado” ecológico e químico de todas as águas comunitárias até 2015.

#### **1.1.5. A indústria têxtil**

O setor têxtil e do vestuário é um dos ramos industriais com maior tradição em Portugal. Este setor caracteriza-se por uma enorme diversificação, muito devido à grande variedade de matérias-primas que utiliza nos seus processos e ao elevado número de produtos finais que origina. Devido às características dos seus processos, provoca impactos ambientais muito relevantes e elevados consumos de água. Uma das maiores preocupações associadas a este setor é a elevada carga poluente existente nas águas residuais (Figura 1.8).



**Figura 1.8** - Descarga de um efluente têxtil num curso de água natural.

Estas águas residuais são caracterizadas por uma intensa coloração, pH alcalino e elevada Carência Química de Oxigénio (CQO). Podem ainda encontrar-se nestas águas concentrações significativas de metais pesados, compostos halogenados, bem como a presença de enxofre e fosfatos (Faria, 2003). Estima-se que sejam gerados cerca de 100 litros de efluentes têxteis por quilograma de tecido tingido (Lucas, 2005).

As principais fontes de cor nos efluentes provenientes da indústria têxtil são os corantes e os pigmentos utilizados nas operações de tingimento e estamparia.

### **i) Corantes têxteis**

A importância dos corantes para a civilização humana é evidente e bem documentada. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo. Aproximadamente 10000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de  $7 \times 10^5$  toneladas no mundo (Kunz *et al.*, 2002).

Os corantes contêm grupos químicos cromóforos, que lhes conferem cor, e possuem uma estrutura química de base na qual se introduzem características necessárias para que as correspondentes moléculas se possam ligar à fibra têxtil. Normalmente a fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas ou pela adsorção do corante ou de derivados gerados por reações químicas durante o processo de tingimento. Relativamente à estrutura química, os corantes podem ser classificados em diferentes classes, de entre as quais se destacam as seguintes: azo, antraquinonas, flalocianinas, trifenilmetanos e indigóides (van der Zee *et al.*, 2002).

Dentro destas classes destacam-se os corantes azo, uma vez que cerca de metade da produção mundial de corantes têxteis sintéticos são classificados como compostos azo. Estes compostos caracterizam-se por possuírem o grupo cromóforo (grupo azo)  $-N=N-$  na sua estrutura molecular.

Os corantes mais utilizados na indústria têxtil são classificados de acordo com a sua aplicação, ou seja, de acordo com a maneira como se fixam à fibra, podem ser classificados em corantes de cuba (*vat*), reativos, diretos, ácidos, dispersos, básicos, mordantes, sulforosos e solventes.

A Tabela 1.1 apresenta os principais corantes utilizados no tingimento têxtil.

**Tabela 1.1** - Tipos de corantes têxteis classificados no ColourIndex com base no modo de aplicação (Lucas, 2005).

<b>Tipo de corante</b>	<b>Características</b>
Ácidos	Compostos aniônicos, com reduzida solubilidade em água, usados principalmente para o tingimento de fibras contendo azoto (lã, poliamidas e seda). Ligam-se aos iões catiónicos $\text{NH}_4^+$ das fibras. O adjetivo ácido refere-se ao pH adquirido pelo banho de tingimento na presença destes corantes, devido aos seus grupos ácidos da estrutura molecular.
Reativos	Após hidrólise formam ligações covalentes com grupos -OH, -NH, ou -SH presentes nas fibras (algodão, lã, seda e poliamidas). São aniônicos e muito solúveis em água.
Diretos	Constituídos por moléculas grandes com elevada afinidade para fibras de celulose. A sua ligação às fibras dá-se através de ligações de Van der Waals. São corantes aniônicos e apresentam elevada solubilidade em água.
Básicos	Compostos catiónicos usados para corar fibras contendo grupos ácidos (normalmente fibras sintéticas). A sua ação concretiza-se através da ligação aos grupos ácidos dos corantes. São corantes muito solúveis em água.
Mordantes	Fixam-se às fibras através da adição de um mordante (químico que permite a associação entre o corante e a fibra). O seu uso tem vindo gradualmente a diminuir. São usados principalmente no tingimento de lã, seda, papel e fibras de celulose modificadas.
Dispersos	São pouco solúveis em água formando soluções coloidais dispersas, tornando necessário a dilatação das fibras para que ocorra coloração: por aumento da temperatura ( $> 120^\circ\text{C}$ ) ou através do auxílio de um adjuvante.

Solventes	São corantes não iônicos usados para corar substratos nos quais se conseguem dissolver (por exemplo: plásticos, óleos, tintas, vernizes e ceras). Não são muito usados na indústria têxtil no entanto a sua aplicação tem aumentado.
De cuba	São insolúveis em água, amplamente usados para o tingimento de fibras de celulose. O método de coloração é baseado na solubilidade dos corantes na sua forma reduzida. Reduzidos com ditionito de sódio, a forma reduzida solúvel impregna os tecidos efetuando-se assim o tingimento. Seguidamente é promovida a oxidação do corante para regressar à sua forma insolúvel e permanecer, assim, aderente às fibras.
Sulfurosos	São complexos aromáticos poliméricos com anéis heterocíclicos contendo enxofre. O tingimento com corantes sulfurosos envolve, tal como para os corantes de cuba, fenómenos de redução e oxidação. São principalmente usados para o tingimento de fibras de celulose.

De entre as classes de corantes destacam-se os corantes reativos por pertencerem ao grupo de corantes mais utilizados, e simultaneamente mais problemáticos, por apresentarem normalmente baixas taxas de fixação. Cerca de 10-20% dos corantes são perdidos para os efluentes industriais, sendo que a maioria destes corantes e os seus intermediários são tóxicos para a vida aquática, cancerígenos e mutagénicos para os humanos (Nogueira, 2010). As águas provenientes dos banhos de tingimento e de operações de enxaguamento constituem um problema, uma vez que contem uma elevada quantidade de corantes não fixados e podem ter cor intensa (Lucas, 2005).

## ii) Corantes reativos

Os corantes reativos foram sintetizados pela primeira vez em 1956 pelos químicos da ICI (*Imperial Chemical Industries*). Os investigadores desta companhia química britânica descobriram que estes corantes podiam ser aplicados ao algodão e a outras fibras celulósicas e que as moléculas destes corantes formavam uma ligação química



bastante estável com estas fibras, conferindo uma grande solidez à lavagem do produto obtido (Araujo, 2008).

A estrutura química dos corantes reativos é basicamente constituída por três partes: o grupo cromóforo ( $-N=N-$ ), responsável pela cor do tingimento; a ponte responsável pela ligação entre o grupo cromóforo e o grupo reativo; e a parte reativa, responsável pela ligação entre a fibra e o corante (Araujo, 2008).

Estes corantes, no entanto, apresentam um baixo grau de fixação às fibras, sendo, em boa parte, arrastados nas águas de lavagem, conferindo ao efluente final uma forte coloração. Estima-se que cerca de 50% dos corantes reativos aplicados no processo de tingimento são descartados nas águas residuais, aumentando a CQO, a não biodegradabilidade e a cor do efluente (Lima de Souza *et al.*, 2005). A descarga destes corantes nos fluxos de água provoca graves problemas estéticos, como a poluição visual, além de que estes compostos podem permanecer ao longo de décadas em ambientes aquáticos, pondo em risco a estabilidade e a vida dos ecossistemas.

## **1.2. Processos de tratamento de águas e águas residuais**

As diferentes etapas de tratamento de águas e de águas residuais procuram responder a um conjunto de normas e critérios, tendo como base considerações de ordem higiénica, estética e económica.

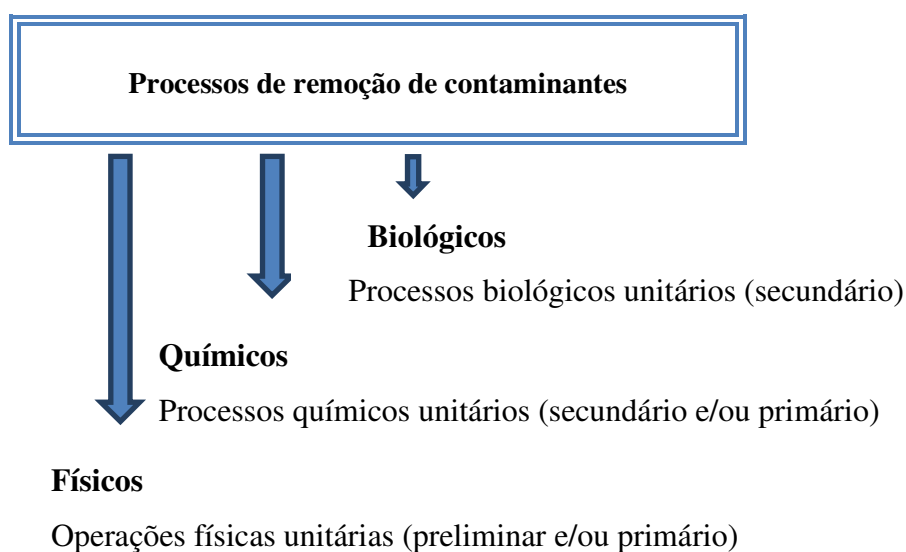
- Critérios higiénicos: o principal objetivo destes critérios é a redução de contaminantes biológicos que possam contaminar a qualidade da água e interferir com a saúde do consumidor, como bactérias, protozoários e outros microrganismos. Têm também como objetivo diminuir teores de compostos orgânicos e eliminação de compostos tóxicos e nocivos;

- Critérios estéticos: estes não representam por si só um risco para a saúde do consumidor; porém, a cor, o sabor e a turvação podem ser condicionantes na aceitação por parte do consumidor da água de abastecimento;

- Critérios económicos: o grande objetivo é que o tratamento de águas seja feito de forma eficiente, pretendendo-se uma água de boa qualidade pelo menor custo. A melhor forma de o conseguir é eliminando características que podem afetar o bom funcionamento das várias etapas de tratamento. Assim, pretende-se eliminar a corrosibilidade, a dureza, o odor, o teor em ferro, entre outros. Estes aspetos podem

trazer encargos a curto prazo, no entanto, proporcionam mais tempo de vida às instalações e equipamentos, o que traz menores custos a longo prazo (Ribeiro, 2010).

No tratamento de águas e águas residuais podem encontrar-se diferentes etapas de tratamento: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário. Assim, em cada etapa são desenvolvidas operações e processos unitários que se combinam, originando um tratamento completo com vários níveis de eficiência (Ribeiro, 2010).



**Figura 1.9** - Diferentes processos de remoção de contaminantes.

As operações físicas unitárias são opções de tratamento de efluentes nas quais se utilizam forças físicas para a remoção de contaminantes. São exemplos a gradagem, equalização, mistura, sedimentação, filtração, transferência gasosa, microtamização, desarenação, arejamento e floculação. Os processos químicos unitários são métodos de tratamento nos quais através da adição de produtos químicos ou reações químicas ocorre a remoção ou conversão de contaminantes presentes nos efluentes. Vale a pena referir a precipitação química, adsorção, desinfecção, coagulação, estabilização, osmose inversa, eletrodialise e processos de oxidação avançados. Por processos biológicos entendem-se métodos de tratamento nos quais através de atividades biológicas se promove a remoção de contaminantes presentes nos efluentes por processos aeróbios, anaeróbios ou mistos (Ribeiro, 2010).

1) Tratamento preliminar: esta é a primeira etapa de tratamento que pode ser também designada por pré-tratamento, o principal objetivo é remover areias, óleos e gorduras de modo a proteger as tubagens e os sistemas de bombeamento. Nos sólidos recebidos podem encontrar-se produtos de higiene pessoal, ramos de árvores, objetos de plástico, metal e outros detritos, flutuantes e suspensos (Carneiro, 2007). Os mecanismos básicos de remoção são de ordem física. O efluente bruto após entrada na ETAR é sujeito a gradagem (passagem por grades para remover sólidos grosseiros), pode depois ser sujeito a trituração/dilaceração, a passar através de um tamizador, sofre um processo de desarenação, seguido de desengorduramento e regularização de caudal.

2) Tratamento primário: é um tratamento físico ou físico-químico que consiste fundamentalmente na remoção de partículas em suspensão por efeito da gravidade num sedimentador. Os componentes flutuantes, como óleos e gorduras, sobem para a superfície do sedimentador, onde são recolhidos e removidos do tanque por um raspador superficial para posterior tratamento.

3) Tratamento secundário: é também designado por tratamento biológico e destina-se à remoção de matéria orgânica dissolvida e matéria orgânica em suspensão. Caracteriza-se pela ação de microrganismos que promovem a remoção de partículas coloidais, estabilizam a matéria orgânica e eliminam sólidos em suspensão (Carneiro, 2007). Os tratamentos biológicos de águas residuais englobam, para além dos processos aeróbios de lamas ativadas e leitos percoladores, lagoas de estabilização, filtros biológicos e reatores anaeróbicos.

4) Tratamento terciário: tem como objetivo principal remover compostos específicos não biodegradáveis, compostos tóxicos ou, ainda, complementar a remoção de poluentes não biodegradados na etapa secundária (Metcalf and Eddy, 2003). Normalmente este tipo de tratamento é levado a cabo quando se pretende uma determinada utilização da água proveniente da ETAR pois melhora a qualidade do efluente final (Carneiro, 2007). É neste contexto que se insere a aplicação de Processos de Oxidação Avançados.

### **1.2.1. Processos de Oxidação Avançados (POA)**

Uma grande diversidade de tecnologias de tratamento de efluentes encontra-se disponível no mercado. No entanto, tendo em consideração que os efluentes a tratar são muitas vezes constituídos por substâncias de elevada toxicidade e que destruir os poluentes é mais efetivo do que simplesmente transferi-los de fase, têm vindo a ser

estudados e desenvolvidos, nos últimos anos, novos processos que procuram a oxidação total dos contaminantes ou a sua conversão em compostos menos tóxicos. Estes novos processos são denominados de POA (Lucas, 2005). São uma metodologia emergente e promissora para a degradação de poluentes orgânicos fortemente persistentes e recalcitrantes, comparados a outros tratamentos de remediação/descontaminação ambiental (Peres e Lucas, 2011). Estes processos têm evidenciado um grande potencial no tratamento de poluentes, quer em elevadas quer em baixas concentrações, desde o tratamento de águas subterrâneas, passando pelo tratamento de águas residuais industriais até à eliminação de compostos orgânicos voláteis (COV). A finalidade dos processos de oxidação é mineralizar os contaminantes orgânicos presentes na água em dióxido de carbono, água e iões inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies fortemente oxidantes (Lucas, 2005).

A oxidação de compostos orgânicos pode ser caracterizada pela extensão da degradação dos produtos finais de degradação do seguinte modo:

- Degradação primária – alteração da estrutura do composto inicial;
- Degradação aceitável – alteração da estrutura do composto inicial até ao ponto de redução da toxicidade;
- Degradação definitiva – conversão do carbono orgânico a CO<sub>2</sub>;
- Degradação inaceitável – alteração da estrutura do composto original resultando um aumento da toxicidade.

Os POA são capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos contaminantes, procurando atingir uma degradação definitiva do poluente. No entanto, em alguns casos, é suficiente uma oxidação parcial dos poluentes, tornando-os menos recalcitrantes e possibilitando a sua posterior degradação designadamente através de processos biológicos. Por outro lado, os Processos de Oxidação Avançados poderão ser também utilizados como pós-tratamento para efetuar uma afinação final das águas antes da respetiva descarga nos meios recetores (Lucas, 2005). Assim, os POA podem ser definidos como processos de tratamento de água, a temperaturas e pressões próximas das normais, que envolvem a geração de espécies radicalares muito reativas e com elevada capacidade oxidante, principalmente radicais hidroxilo (HO<sup>•</sup>) (Peres e Lucas, 2011). Os radicais hidroxilo apresentam um potencial de redução padrão de +2,80 V

(Tabela 1.2), são extremamente reativos e de reduzida seletividade, capazes de atacar uma grande diversidade de moléculas orgânicas (Teel *et al.*, 2001).

**Tabela 1.2** - Potenciais padrão de algumas espécies oxidantes (Peres e Lucas, 2011).

<b>Espécie</b>	<b>Potencial redox (V)</b>
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical hidroperoxilo	1,70
Permanganato de potássio	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoiódoso	1,45
Cloro	1,36
Oxigênio (molecular)	1,23
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Os radicais hidroxilo uma vez gerados, em solução ou na superfície de fotocatalisadores, atacam virtualmente todos os compostos orgânicos. Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, são possíveis quatro mecanismos principais de ataque (Peres e Lucas, 2011):

(a) remoção de hidrogênio (como no caso dos alcanos ou álcoois);

(b) adição (ou substituição) eletrofílica de HO• a ligações insaturadas carbono-carbono (como no caso de olefinas ou compostos aromáticos) ou a substâncias contendo insaturações e anéis aromáticos;

(c) transferência de elétrons;

(d) interação entre radicais.

Como consequência os POA são muito úteis para o tratamento de poluentes recalcitrantes resistentes a outros tratamentos, como processos biológicos. Os POA podem eliminar contaminantes em concentrações muito baixas (ppb), não sendo geralmente formados subprodutos problemáticos.

A versatilidade dos POA é também fortalecida pelo fato de existirem diferentes maneiras de produzir radicais hidroxilo (Tabela 1.3). Os métodos baseados nas combinações UV,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$  utilizam a fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ozono para produzir os radicais hidroxilo. Adicionalmente, outros métodos são baseados na adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a sais de  $\text{Fe}^{2+}$  (reagente Fenton), por irradiação adicional com luz UV-visível (processo foto-Fenton) ou fotocatalise heterogênea (sendo neste caso o dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , o semicondutor mais usado) (Peres e Lucas, 2011).

**Tabela 1.3** - Processos de Oxidação Avançados aplicados no tratamento de águas e águas residuais (Peres e Lucas, 2011).

Processos não fotoquímicos	Processos fotoquímicos
Ozono	Radiação ultravioleta (UV)
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$
Reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )	UV/ $\text{O}_3$
Oxidação eletroquímica	Foto-Fenton
Oxidação em água sub e supercrítica	Fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )
Ultrassons	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

Os POA são também úteis para melhorar as propriedades organolépticas da água, ou simplesmente usados para decorar efluentes industriais de cor escura (Peres e Lucas, 2011). Estes processos vêm ao encontro dos vários problemas que as indústrias têxteis enfrentam em relação ao tratamento dos seus efluentes, como: forte coloração, elevado e instável pH, elevada CQO, presença de sólidos suspensos, quantidades consideráveis de metais tóxicos (Cr, Ni, Cu etc.) e de compostos orgânicos clorados e surfatantes (Gomes, 2009).

A eficiência na degradação de compostos recalcitrantes, transformando-os em compostos biodegradáveis; o funcionamento em sinergia com outros processos; o forte poder oxidante; a rápida cinética de reação, a dispensa de pós-tratamento e de

disposição final; a potencial mineralização de contaminantes e, geralmente, a ausência de subprodutos se as quantidades certas de oxidantes forem utilizadas; e o melhoramento das propriedades organolépticas da água tratada, tornam os POA o melhor tratamento de efluentes industriais da atualidade (Araujo, 2008).

Um grande número de Processos de Oxidação Avançados encontra-se já disponível comercialmente e em alguns casos amplamente usados. Por exemplo, existem na Europa mais de 3000 aplicações de radiação UV como processo de desinfecção. Na Tabela 1.4 encontram-se discriminadas as principais áreas de aplicação dos POA sendo claramente visível a ampla disseminação desta tecnologia pelas mais variadas áreas de tratamento de águas e águas residuais (Peres e Lucas, 2011).

**Tabela 1.4** - Áreas de aplicação dos Processos de Oxidação Avançados (Peres e Lucas, 2011).

Águas subterrâneas	Águas industriais
Tratamento de odores	Lamas industriais
Águas de superfície	Águas residuais domésticas
Águas de piscinas	Lixiviados
Reutilização de águas	Lamas domésticas
Desinfecção	Água ultrapura

O maior problema dos POA é o seu elevado custo devido ao uso de reagentes relativamente caros (por exemplo,  $H_2O_2$ ) e o consumo de energia associado (por exemplo, na produção de radiação UV). Sendo assim, as aplicações futuras destes processos podem ser melhoradas diminuindo o consumo de reagentes e de energia através do uso de catalisadores e de energia solar (Peres e Lucas, 2011).

Como conclusão pode-se dizer que os POA são processos de tratamento limpos, não seletivos e capazes de operar em temperaturas e pressões normais e podem ainda degradar inúmeros compostos independentemente da presença de outros. São usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa ou adsorvidos numa matriz sólida (Araujo, 2008).

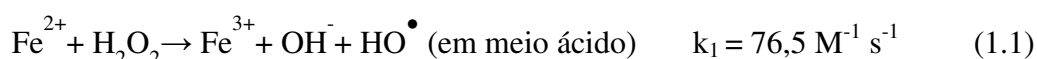
No presente trabalho elaborou-se o estudo cinético da degradação de um corante reativo (*Reactive Black 5*), composto modelo e exemplo de composto recalcitrante que pode afetar os cursos de água para consumo humano. Assim, para este estudo

utilizou-se o mecanismo de remoção de cor pelo POA reagente de Fenton de forma homogênea e heterogênea. Seguidamente descrevem-se as principais reações que têm lugar na oxidação do referido corante pelo reagente de Fenton.

### 1.2.1.1. O reagente de Fenton

O que se designa atualmente por reagente de Fenton foi descrito pela primeira vez por H.J.H. Fenton, em Inglaterra, quando da oxidação catalítica do ácido tartárico na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  e de peróxido de hidrogénio (Peres e Lucas, 2011). Esta descoberta deu início ao estudo do processo Fenton. Porém, somente a partir da década de 60 do século passado, tal processo passou a ser aplicado como um Processo de Oxidação Avançado para a destruição de compostos orgânicos recalcitrantes (Araujo, 2008).

O mecanismo de oxidação deste sistema ficará, portanto, a dever-se à reatividade dos radicais hidroxilo, gerados em meio ácido, pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  (reação 1.1):



No reagente de Fenton, para além da reação fundamental referida anteriormente e que constitui a etapa de iniciação, são possíveis diversas reações competitivas envolvendo  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e radicais hidroxilo. Na ausência de um substrato, observa-se a decomposição autocatalítica do peróxido de hidrogénio em oxigénio gasoso e água.



O radical hidroxilo é uma espécie com um tempo de vida extremamente curto, muito reativa, que pode promover uma variedade de reações com a maior parte dos compostos orgânicos. Pode também ser sequestrado por outras espécies nomeadamente por  $\text{Fe}^{2+}$  (reação 1.2). O  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode igualmente atuar como sequestrador de radical hidroxilo (reação 1.3), formando o radical hidroperoxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) o qual apresenta um



menor potencial de redução ( $E^{\circ}=1,70$  V) que o  $\text{HO}^{\bullet}$ , prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Peres e Lucas, 2011).

Pode definir-se ainda um sistema de reação tipo Fenton envolvendo íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) em vez de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ), com a capacidade de também catalisarem a decomposição do peróxido de hidrogénio. No entanto vários estudos mostram que a taxa decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a taxa de oxidação de solutos de oxidação orgânicos é muito mais lenta usando  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  do que usando  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , e os valores ótimos de pH rondam o  $\text{pH} = 3$  (Liu *et al.*, 2011).

O sistema Fenton consegue atingir a mineralização total do contaminante, convertendo-o em  $\text{CO}_2$ , água e íons inorgânicos. Contudo, para que seja alcançável esta mineralização total, é necessário o emprego de elevadas quantidades de peróxido e de ferro o que, do ponto de vista económico, é desvantajoso. Assim, o mais usual é a aplicação do reagente de Fenton para uma degradação parcial do poluente, que reduza a sua toxicidade e possibilite a sua posterior biodegradação (Lucas, 2005).

Numa perspetiva de aplicação prática, os componentes do sistema Fenton podem ser considerados eco compatíveis: o  $\text{H}_2\text{O}_2$  não consumido na reação é inócuo, e admitindo que uma certa parte não é consumida na oxidação do poluente, rapidamente se decompõe para formar apenas água e oxigénio como produtos. Por outro lado, o  $\text{Fe}^{2+}$  é um catião habitualmente presente em sistemas naturais (Peres e Lucas, 2011).

As vantagens do método são diversas: o  $\text{Fe}^{2+}$  é abundante e não tóxico, o peróxido de hidrogénio pode ser facilmente manipulado e é um composto ambiente amigável. Não são formados compostos clorados como em outras técnicas oxidativas, e não há limitações de transferência de massa, porque todas os reagentes estão em solução.

### **i) Principais variáveis envolvidas na reação Fenton**

A reação Fenton depende, essencialmente, de três fatores: concentração de peróxido de hidrogénio, concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e o valor de pH do meio. A otimização desses fatores é fundamental para o bom desempenho do processo. A presença de  $\text{Fe}^{2+}$  em excesso tende a favorecer a reação 1.2 onde os íons ferrosos capturam radicais  $\text{HO}^{\bullet}$  para produção de ião férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), terminando a reação. Quando o peróxido está em excesso, ocorre um favorecimento da reação 1.3, que se caracteriza pelo sequestro de radicais  $\text{HO}^{\bullet}$  pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gerando o radical hidroperoxilo ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ), que possui um

potencial de oxidação menor que o radical  $\text{HO}^\bullet$ . Assim, é importante estabelecer uma dosagem ótima de  $\text{Fe}^{2+}$ . Embora a velocidade de degradação aumente com a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , não se observa nenhum efeito acima de um determinado valor; pelo contrário, deve evitar-se uma grande quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  porque contribui para um aumento do teor total de sais dissolvidos em solução (Peres e Lucas, 2011).

O aumento da concentração de ferro aumenta a taxa de oxidação do poluente reduzindo a CQO global da solução. Contudo não é sempre isto que acontece. Investigadores observaram que esses íons de ferro desaparecem muito rapidamente na ausência de matéria orgânica, mas não na sua presença. Por outro lado, o peróxido de hidrogénio é consumido em segundos, independentemente da presença ou ausência de matéria orgânica. Assim a presença de matéria orgânica afecta o comportamento dos íons ferrosos, pois ambos competem pelos radicais hidroxilo (Franco, 2008).

O pH da solução é um parâmetro importante para o tratamento de águas por processos de oxidação avançados. Para o reagente de Fenton a atividade catalítica máxima do sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$  situa-se a um pH aproximado de 2,8-3,0. Para valores de  $\text{pH} > 5$ , é gerado  $\text{Fe}^{3+}$  e para um pH mais baixo, a complexação de  $\text{Fe}^{3+}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  é inibida e, portanto, o pH deve ser mantido constante. Para valores de pH inferiores a 2, verifica-se que o peróxido de hidrogénio tem dificuldade em se decompor por efeito do  $\text{Fe}^{2+}$ , o que diminui a produção de radicais hidroxilo (Peres e Lucas, 2011).

## **ii) O processo Fenton heterogêneo**

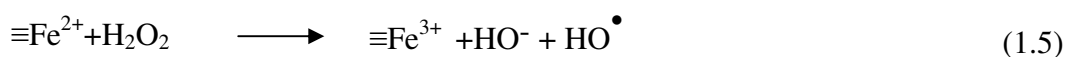
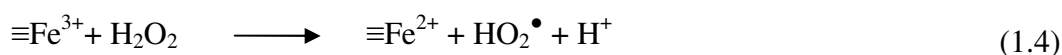
O processo Fenton clássico, desenvolvido de um modo homogêneo, é uma fonte de radicais hidroxilo bastante eficiente. No entanto, possui algumas limitações para sua utilização a nível industrial. As suas principais limitações associam-se à gama de pH em que é aplicável (2,8 - 3,0) e a quantidade de lamas que produz. As lamas podem conter substâncias orgânicas e metais pesados e têm de ser posteriormente tratadas aumentando os custos de tratamento (Castrinescu *et al.*, 2003). Segundo Franco (2008) um dos aspetos discutíveis do processo Fenton homogêneo passa pela quantidade de íons ferro que restam em solução no fim do processo de catálise. Em algumas situações, o processo Fenton traduz-se em teores na ordem de 50 - 80 ppm de íons ferro em solução e as diretivas da União Europeia permitem apenas 2 ppm de ião ferro em águas tratadas para descarga imediata no ambiente. Com o objetivo de ultrapassar esta aparente

desvantagem, a imobilização do catalisador ferro num suporte inerte tem vindo a ser investigado no que é designado por processo Fenton heterogéneo.

A aplicação de um processo Fenton heterogéneo tem procurado contornar as principais desvantagens do processo Fenton convencional, evitando o passo de recuperação/tratamento do catalisador ferro que resta em solução. Deste modo, tem-se procurado utilizar peróxido de hidrogénio em conjunto com um catalisador sólido contendo ferro “imobilizado”. A fonte de ferro usado como catalisador para o processo Fenton pode ser uma superfície sólida incluindo óxidos minerais ou partículas de sílica contendo ferro, além de ferro adsorvido em outros compostos como carvão e zeólitos (Araujo, 2008).

O processo Fenton heterogéneo ainda não foi estudado exaustivamente pela comunidade científica. Os óxidos de ferro habitualmente utilizados como catalisadores, estão disponíveis somente na forma de pó fino, tornando a sua aplicação prática limitada. Estes óxidos têm uma área superficial relativamente elevada e reagem através de mecanismos adsortivos. Para contornar esta limitação, estão a ser usadas técnicas de junção de óxido de ferro em suportes sólidos. Óxidos como a hematite, ferrite, magnetite e goetite são utilizados como catalisadores heterogéneos por serem abundantes no ambiente e apresentarem uma boa estabilidade termodinâmica (Machado, 2007).

A formação de radicais hidroxilo pelo processo Fenton heterogéneo é descrita na literatura sugerindo um mecanismo que envolve uma complexa série de reações na superfície do catalisador gerando radicais  $\text{HO}^\bullet$ . Este mecanismo pode ser resumido de acordo com as seguintes equações (1.4 e 1.5), onde ocorre a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  com geração de radicais hidroperoxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), seguida da geração de  $\text{Fe}^{3+}$  com a formação de radicais hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ):



### **1.3. Objetivos do trabalho**

O interesse na aplicação de tecnologias efetivas na remoção dos mais diversos tipos de contaminantes da água, especialmente os recalcitrantes, tem aumentado significativamente nos últimos tempos, muito devido à crescente fiscalização por parte dos órgãos governamentais em relação à qualidade de um bem tão essencial como a água.

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar a capacidade de aplicação de um Processo de Oxidação Avançado (POA) para eliminar poluentes recalcitrantes presentes na água;

Como objetivos mais específicos procurou-se:

- Estudar a degradação de um composto modelo comparando dois tipos de processos Fenton: homogéneo e heterogéneo.
- Avaliar qual o catalisador heterogéneo para o processo Fenton heterogéneo;
- Otimizar as condições experimentais de operação do processo Fenton heterogéneo.

Em concreto, estudou-se a degradação do corante têxtil *Reactive Black 5* pelo processo Fenton, usando como fonte de ferro dois suportes sólidos. Os suportes sólidos de ferro foram produzidos nos laboratórios do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro:

- i) Complexo de ferro suportado em sílica (GM-21)
- ii) Óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio ( $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ ).

## **2. Material e métodos**

---

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os reagentes e os procedimentos experimentais utilizados para a execução deste trabalho, realizado nos laboratórios do Departamento de Química da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

### 2.1. Material

Para a realização dos métodos experimentais utilizaram-se diversos compostos químicos comerciais: o corante têxtil *Reactive Black 5* (*Dystar*), sulfato ferroso heptahidratado -  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (*Panreac*); peróxido de hidrogénio -  $\text{H}_2\text{O}_2$  (*Scharlau*, *Perhydrol*, 30% w/w) e sulfito de sódio -  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (*M&B*). Foram também utilizados catalisadores heterogêneos preparados nos Laboratórios do Departamento de Química da UTAD: complexo de ferro suportado em sílica (GM-21) e óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio ( $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ ). Todos os reagentes e os catalisadores heterogêneos foram armazenados em local seco, à temperatura ambiente e o peróxido de hidrogénio em local escuro.

#### 2.1.1. Corante *Reactive Black 5*

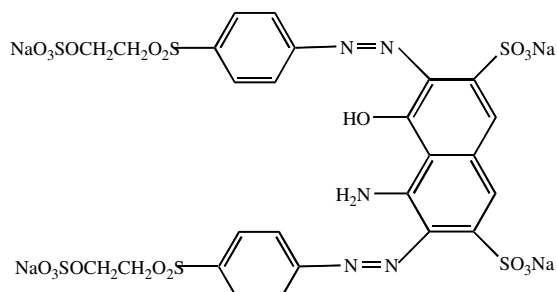
Para avaliar a capacidade do processo Fenton eliminar compostos recalcitrantes, efetuaram-se estudos com um composto modelo. Selecionou-se, para o efeito, um corante têxtil do tipo reactivo amplamente utilizado na indústria têxtil: o corante *Reactive Black 5*, Figura 2.1.



**Figura 2.1** - Corante *Reactive Black 5* (RB5).

O corante *Reactive Black 5* (Colour Index 20505) foi fornecido pela empresa *DyStar* (Portugal) e utilizado tal como recebido, sem qualquer purificação. A sua estrutura química, a massa molar e os comprimentos de onda de absorção máxima encontram-se representados na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1** - Estrutura química, adsorção máxima e massa molar do corante RB5.

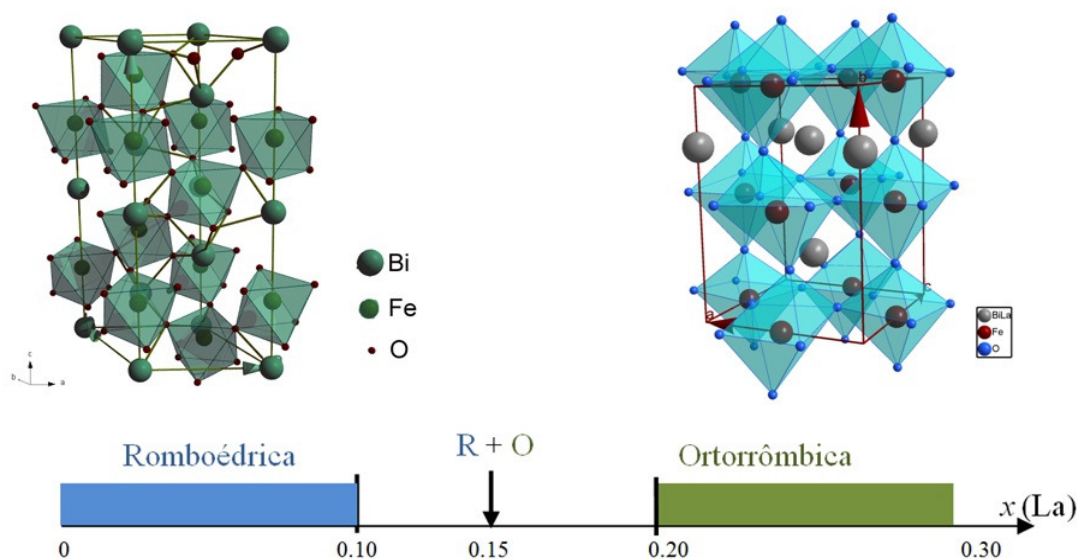
Nome	Estrutura química	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$	Massa molar (g/mol)
<b>Reactive Black 5</b> (Diazo dye)		310 e 595	991,8

As soluções deste corante apresentam coloração azul escura e foram preparadas diariamente, dissolvendo-se quantidades pré-determinadas do corante em água destilada. Quando necessário o pH foi ajustado recorrendo-se a soluções de ácido sulfúrico –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (12M) e/ou hidróxido de sódio –  $\text{NaOH}$  (12M).

### 2.1.2. Caracterização dos catalisadores heterogêneos

#### i) Óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio - $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$

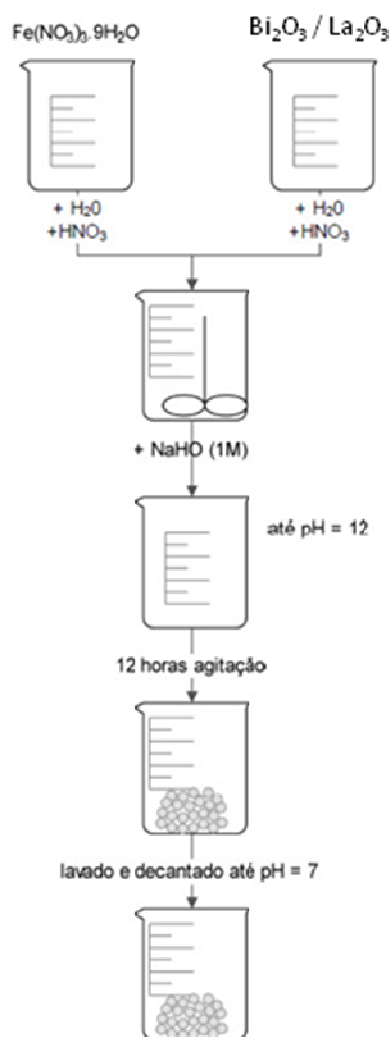
O  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  é derivado do  $\text{BiFeO}_3$ , que é um dos raros exemplos de materiais multiferróicos à temperatura ambiente. Os materiais multiferróicos têm a particularidade de apresentarem simultaneamente comportamento ferroelétrico e ferromagnético. No sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  a adição de lantânio altera a simetria cristalográfica do composto e também as suas propriedades multiferróicas. Verifica-se que o sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  sofre uma transformação estrutural de simetria romboédrica  $R3c$  para ortorrômbica  $Pn2_1a$  a  $x \geq 0,20$  (Figura 2.2) (Carvalho *et al.*, 2013). A dopagem com lantânio evita o aparecimento de fases secundárias e aumenta a resposta ferromagnética.



**Figura 2.2** - Transformação estrutural da simetria do sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ .

Neste trabalho foi usado o sistema  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0,3$ ) e este material foi sintetizado por co-precipitação partindo dos reagentes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , (*Alfa Aesar*, 99,99%)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (*Fluka*, 97%) e  $\text{La}_2\text{O}_3$  (*Cerac*, 99,999%). Para a sua síntese dissolveram-se quantidades estequiométricas de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  em água desionizada e ácido nítrico diluído. As soluções foram misturadas e agitadas, obtendo-se uma mistura transparente, sendo então adicionada, sob constante agitação, uma solução aquosa de 1M de NaOH até atingir um  $\text{pH} = 12$ , para assegurar a completa precipitação dos cátions precursores. Após 12 horas de agitação, o precipitado foi lavado e decantado diversas vezes com água desionizada até atingir o  $\text{pH} = 7$ . O precipitado resultante foi seco a  $150^\circ\text{C}$  durante várias horas, finalmente foi calcinado a temperaturas diferentes entre  $450^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ . (Figura 2.3).



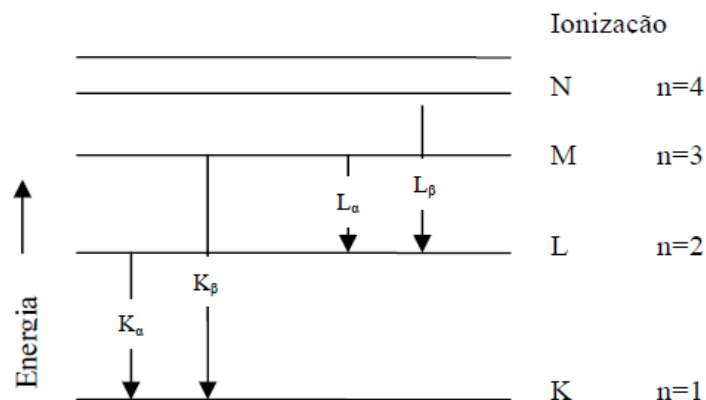


**Figura 2.3-** Síntese do  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$  por co-precipitação.

Para a caracterização do material recorreu-se a diferentes técnicas: difração de raio X (XRD), Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e magnetização à temperatura ambiente.

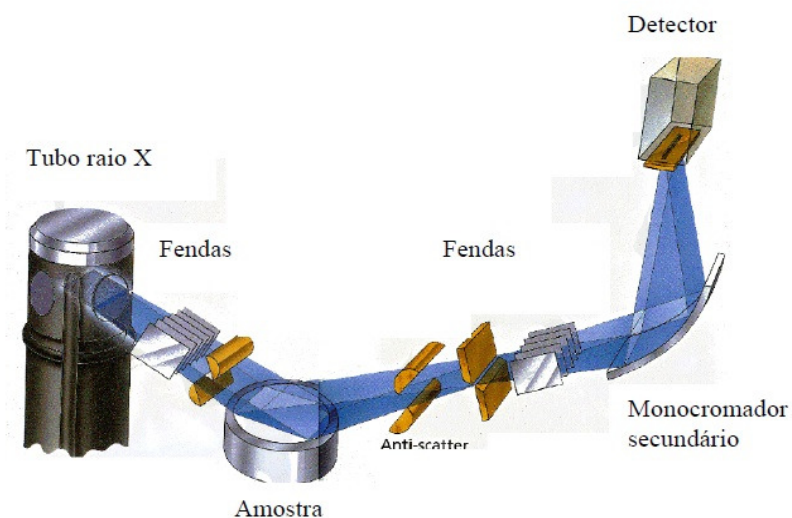
#### ▪ Difração de raios X (XRD)

A produção de raios X ocorre quando os átomos de um elemento são bombardeados por elétrons com energia cinética suficientemente elevada para ionizar os elétrons interiores (elétrons K). O decaimento dos elétrons das camadas energéticas superiores provoca a emissão de radiação X (Carvalho, 2007).



**Figura 2.4** - Diagrama de transições eletrônicas.

Para a determinação de estruturas cristalinas utiliza-se um difratômetro de raios X que mede a intensidade do feixe difratado em função do ângulo do detector, como representado na Figura 2.5.



**Figura 2.5** - Representação esquemática do funcionamento de um aparelho de difração de raio X.

O  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  foi caracterizado utilizando um difratômetro de raios X da *PANalytical* modelo *X'Pert Pro* com detector *X'celerator* e monocromador secundário, utilizando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  (Figura 2.6).



**Figura 2.6** - Difratômetro de raio-X.

▪ Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

O Microscópio Eletrônico de Varrimento (SEM) permite a observação e caracterização de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) e micrométrica ( $\mu\text{m}$ ). A popularidade do SEM é sustentada pela sua capacidade de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies de um grande número de materiais (Martins, 2005).

O SEM é um aparelho que faz incidir um feixe de elétrons num ponto da superfície da amostra, recolhendo num detetor os elétrons emitidos pelo material.

O microscópio eletrônico de varrimento é constituído por um canhão de elétrons que produz um feixe de elétrons numa coluna sob vácuo com pressões inferiores a  $10^{-4}$  mbar. A energia de um elétron do feixe incidente pode ser de algumas centenas de eV a 30 keV. O feixe de elétrons é focado e dirigido de modo a incidir numa pequena superfície da amostra. Existe um conjunto de bobinas defletoras que permite, através da aplicação de campos elétricos, o varrimento do feixe na superfície da amostra. Quanto mais lento for o varrimento, melhor será a qualidade da imagem. À medida que os elétrons incidem na amostra, várias interações podem ocorrer, resultando na emissão de elétrons da sua superfície. Uma parte desses elétrons emitidos é recolhida pelos

detetores. O sinal eletrónico produzido origina uma imagem que pode ser visualizada no ecrã do computador (Carvalho, 2007).

A morfologia do pó foi estudada usando um SEM da *FEI* modelo *Quanta 400* e detetor *Everhart-Thornley* (Figura 2.7).



**Figura 2.7-** Microscópio eletrónico de varrimento (SEM).

#### ▪ Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM)

Existem vários métodos de preparação de amostras cerâmicas para TEM. O método utilizado foi a dispersão, em etanol, do pó numa grelha de cobre de 400 mesh revestida por formvar/carbono. O equipamento utilizado foi da marca *LEO* modelo *906E*, Figura 2.8, com uma energia de feixe máxima de 120 keV.

Um microscópio eletrónico de transmissão é constituído por um canhão de eletrões, um sistema condensador, uma lente objetiva que fornece uma primeira ampliação do objeto e um sistema que forma a imagem final e a projeta.

A imagem produzida pelo feixe de eletrões não é visível pelo olho humano, logo terá de ser traduzida em radiações visíveis resultantes do impacto dos eletrões num ecrã fluorescente. Quando é necessário registar imagens de interesse, o ecrã fluorescente levanta para permitir o registo de imagens numa película fotográfica.

Num microscópio eletrónico de transmissão existe no cimo da coluna, um filamento de tungsténio, que, ao ser aquecido, produz um feixe de eletrões, esse feixe é acelerado através de uma diferença de potencial elevada em direção à parte inferior da coluna, atravessando uma pequena amostra com seção muito fina colocada no porta-amostras. Quando os eletrões atravessam a amostra, alguns são absorvidos e outros são dispersos, mudando a sua direção. São as diferenças nos arranjos dos átomos

dos cristais que originam a dispersão dos eletrões. Após o feixe de eletrões ter atravessado a amostra é focado com uma bobina objetiva e, posteriormente, ampliado e projetado num ecrã fluorescente (Carvalho, 2007).



**Figura 2.8-** Microscópio Eletrónico de Transmissão (TEM).

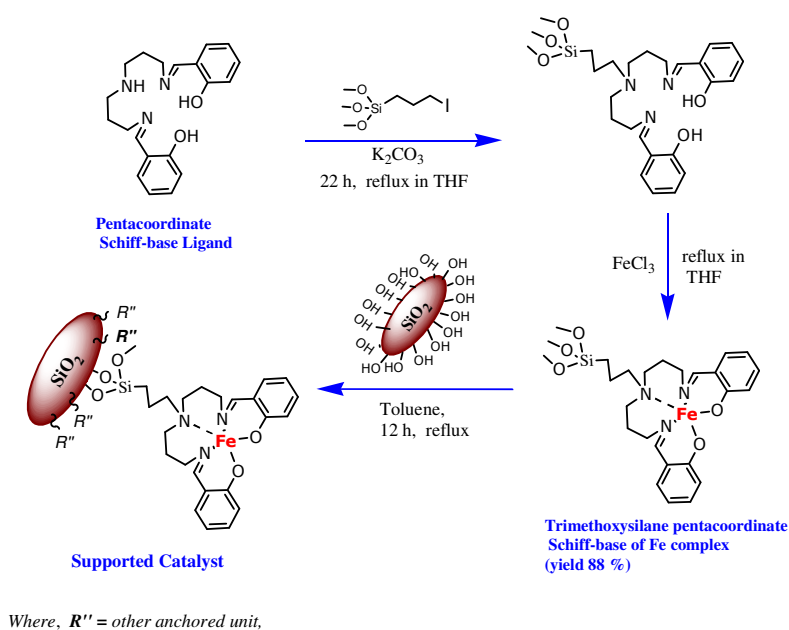
▪ Magnetização à temperatura ambiente

Para obter a magnetização à temperatura ambiente em função do campo magnético aplicado,  $M(H)$ , foi utilizado um SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Este equipamento tem elevada sensibilidade, permitindo a medição de pequenos valores de magnetização. É constituído por anéis supercondutores (arrefecidos por hélio líquido), contendo junções de Josephson.

O momento magnético das amostras é registado através do movimento da amostra ao longo das bobines detetoras. A variação de fluxo induz corrente elétrica que é convertida pelo circuito de deteção, sendo este sinal proporcional ao sinal magnético da amostra (Barone, 1992). A amostra foi analisada no Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto (IFIMUP) num SQUID da *Quantum Design*.

## ii) Complexo de ferro suportado em sílica - GM-21

O processo de preparação do catalisador GM-21 está representado na Figura 2.9. Para o complexo de ferro suportado em sílica não foi realizado qualquer estudo de caracterização do material porque em condições semelhantes de operacionalização, este catalisador mostrou-se menos efetivo na remoção de cor da solução de RB5 que o  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  e com a desvantagem de se ter de corrigir o pH da solução de corante. Neste sentido foi estudado de forma mais exaustiva o processo Fenton heterogêneo com  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ .



**Figura 2.9** - Preparação do complexo de ferro suportado em sílica (GM-21).

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Metodologias analíticas

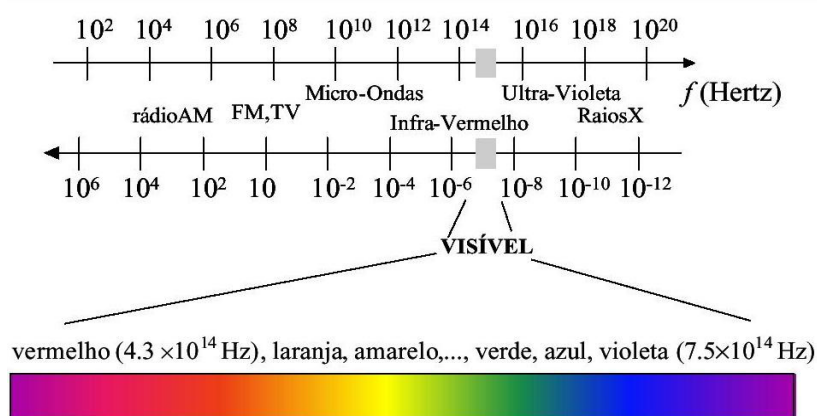
- pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um medidor de pH *CRISON- MicropH 2000*, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0, conforme indicado pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*.

A solução de corante *Reactive Black 5* (RB5) apresenta pH = 5 que se considerou como pH natural. Sempre que foi necessário efetuar o ajustamento de pH utilizaram-se soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ .

- Cor

Para o estudo da degradação do corante RB5 pelo processo Fenton (homogêneo ou heterogêneo) foi utilizada a técnica de espectroscopia UV/vis. O método de espectroscopia UV/vis consiste na absorção de radiação nos comprimentos de onda entre o ultravioleta e o infravermelho (entre 200 e 800 nm). Na Figura 2.10 pode observar-se a relação entre os comprimentos de onda da luz e os tipos de radiação eletromagnética.



**Figura 2.10-** Espetroeletromagnético.

A principal aplicação da espectroscopia de absorção visível/ultravioleta é a determinação quantitativa de compostos, fazendo passar um feixe de luz monocromática através de uma solução. De um ponto de vista prático é a determinação da quantidade de luz que é absorvida por uma amostra. Isto é descrito pela *Lei de Beer-Lambert*, que

permite estabelecer a relação entre a intensidade da luz que incide na solução ( $I_0$ ) e a intensidade da luz que sai da solução ( $I$ ).

$$\text{Log } (I_0/I) = A = \epsilon cl \quad (2.1)$$

$A$  = absorvância

$\epsilon$  = absortividade molar ou coeficiente de extinção

$c$  = concentração do material absorvedor

$l$  = espessura da amostra através da qual passa a luz.

A absorvância ( $A$ ) depende de vários fatores nomeadamente da concentração de solução bem como de fatores operacionais como a distância percorrida. A quantidade de luz absorvida pela amostra da solução será tanto menor quanto menor a concentração da solução e mais curto for o caminho percorrido pelo feixe luminoso.

Para registar os dados de absorvância recolhidos utilizou-se o espectrofotómetro UV/vis *Spectronic genesys 2PC* do Departamento de Química da UTAD (Figura 2.11). As células utilizadas foram células de quartzo. A cor da solução de corante RB5 foi analisada através da medida das absorvâncias no comprimento de onda de maior absorção, que foi pré-determinado através da varredura de vários comprimentos de onda na faixa do espectro visível de 200 - 800 nm. O pico de maior absorvância representou o comprimento de onda máximo  $\lambda_{\text{max.}} = 595 \text{ nm}$  para o corante *Reactive Black 5*.



**Figura 2.11** - Espectrofotómetro UV/vis *Spectronic genesys 2PC*.



- **Peróxido de hidrogénio residual**

A concentração de peróxido de hidrogénio foi monitorizada através da aplicação de um método colorimétrico. Recorrendo-se à adição de sulfato de titânio (IV) em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 50%. O ácido forte decompõe o peróxido de hidrogénio. Forma-se na reação  $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2$  que apresenta uma cor amarela/alaranjada que é posteriormente quantificada num espectrofotómetro UV/vis a 410 nm. A partir da medida da absorvância das amostras com concentrações conhecidas de peróxido de hidrogénio, segundo o procedimento anterior, foi possível elaborar uma curva de calibração (concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  *versus* tempo)

- **Carbono orgânico total (COT)**

O carbono (C) é um elemento químico que entra na constituição de todos os compostos orgânicos, os corantes reativos e a maioria dos compostos recalcitrantes não são exceção. Como o carbono ao sofrer oxidação consome o oxigénio dissolvido na água, a quantificação do carbono orgânico total é um bom indicador da carga poluente presente numa água, uma vez que está intimamente relacionado com a matéria orgânica existente nos meios hídricos.

O COT é uma medida direta da matéria orgânica com carbono existente numa amostra líquida de água ou efluentes, sem distinguir se é biodegradável ou não.

A presença de carbono orgânico em águas ou águas residuais corresponde à diversidade de compostos orgânicos nos vários estados de oxidação.

O COT divide-se nas seguintes fracções:

- Carbono Orgânico Dissolvido – COD (fração do COT que atravessa um filtro de diâmetro de poro de  $0,45\ \mu\text{m}$ ).
- Carbono Orgânico Não Dissolvido – COND (também conhecido como carbono orgânico em partículas, refere-se à fração do COT retida num filtro de  $0,45\ \mu\text{m}$ ).
- Carbono Orgânico Volátil – COV (a fração do COT extraído de uma solução aquosa por eliminação de gases sob condições específicas).
- Carbono Orgânico Não Volátil – CONV (a fração do COT não extraído por eliminação de gases).

A análise de carbono orgânico dissolvido foi realizada num equipamento *Skalar Formac<sup>®</sup> NIRD*, existente no Laboratório de Solos da UTAD.

### **2.2.2. Processo Fenton**

A parte experimental relativamente à remoção de cor de uma solução de corante RB5 pelo processo Fenton foi dividida em duas fases, inicialmente realizaram-se ensaios com o processo Fenton homogêneo e posteriormente com o processo Fenton heterogêneo.

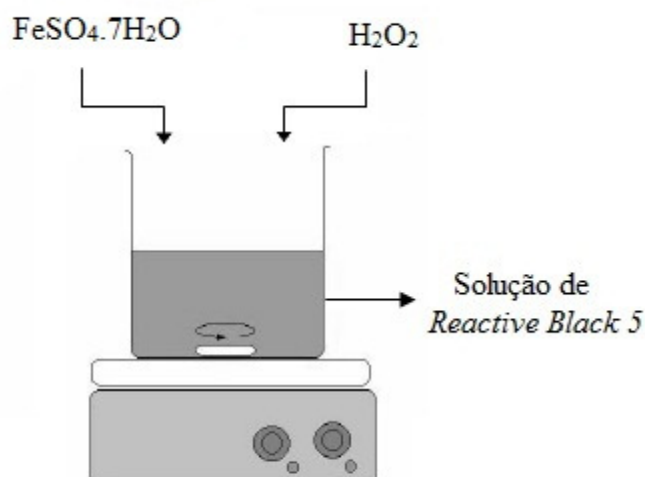
#### **2.2.2.1. Processo Fenton homogêneo**

Na realização das experiências foram preparadas soluções aquosas de *Reactive Black 5* de concentração 100 mg/L, dissolvendo o corante em água destilada. Após completa dissolução do corante RB5 adicionou-se o sulfato de ferro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) na concentração desejada (Figura 2.12). A adição do peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) teve lugar após a dissolução do  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . A introdução do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução dá início à reação Fenton.



**Figura 2.12** - Sulfato de ferro heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

O processo Fenton homogêneo foi aplicado a pH natural (pH = 5), à temperatura ambiente  $T \cong 20^\circ \text{C}$  durante 30 minutos. As quantidades necessárias de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram adicionadas à solução de corante e colocadas num reator descontínuo em agitação constante, recorrendo-se para o efeito a um magneto, Figura 2.13.



**Figura 2.13** – Esquema da instalação experimental da oxidação química do corante *Reactive Black 5* pelo processo Fenton homogêneo.

Na avaliação das condições experimentais ótimas para o processo Fenton homogêneo estudaram-se três concentrações diferentes de peróxido de hidrogénio e de sulfato ferroso, mantendo-se sempre constante a razão molar  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10$ .

As quantidades de sulfato ferroso e peróxido de hidrogénio assim como as respectivas concentrações e razão molar estão expostas na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2-** Condições experimentais utilizadas na oxidação do corante RB5 pelo processo Fenton homogêneo.

Experiência	$\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\mu\text{L}$ )	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mg)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mol)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (razão molar)
1	50	$4,9 \times 10^{-4}$	14	$5,0 \times 10^{-5}$	10
2	75	$7,3 \times 10^{-4}$	21	$7,5 \times 10^{-5}$	10
3	100	$9,8 \times 10^{-4}$	28	$10,0 \times 10^{-5}$	10

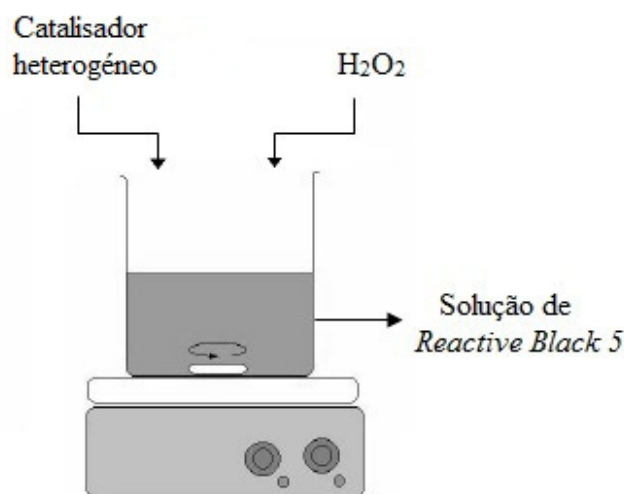
As amostras da solução de corante foram retiradas durante o curso da reação, em intervalos periódicos, e analisadas por espectroscopia UV/vis. Antes da leitura, pequenas quantidades de sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) foram adicionadas à solução com o objetivo de por termo à produção de radicais hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), evitando a contínua oxidação do corante RB5.

A monitorização da cor da solução de corante foi efetuada através da leitura da absorvância ao comprimento de onda máximo,  $\lambda_{\text{máx.}} = 595 \text{ nm}$ . A concentração de RB5 foi calculada através da curva de calibração que se encontra em Anexo.

#### 2.2.2.2. Processo Fenton heterogêneo

No processo Fenton heterogêneo a fonte de ferro não se apresenta em solução aquosa homogênea. Neste processo, à solução de corante RB5 presente no reator descontínuo, adicionou-se uma quantidade adequada de catalisador heterogêneo contendo ferro (Figura 2.14). Os ensaios foram realizados com agitação constante, recorrendo-se para o efeito a um magneto. Após a adição do catalisador heterogêneo levou-se a solução a um banho de ultrasons de modo a homogeneizar o máximo possível a solução.

Em seguida, deixou-se a solução de RB5 em contacto com o catalisador durante um período de 30 minutos. Pretendeu avaliar-se, deste modo, a ocorrência de fenómenos de adsorção do corante ao catalisador e a possível remoção parcial do corante. Este procedimento foi adotado em todos os ensaios do processo Fenton heterogêneo, mantendo-se o pH natural (pH aproximadamente 5) da solução de corante. Após 30 minutos nestas condições, foi retirada uma amostra e feita a leitura da absorvância ao comprimento de onda máximo,  $\lambda_{\text{máx.}} = 595 \text{ nm}$ . A concentração de corante RB5, calculada pela curva de calibração (Anexo), foi tomada como ponto de partida para o processo Fenton heterogêneo.



**Figura 2.14** – Esquema da instalação experimental da oxidação química do corante *Reactive Black 5* pelo processo Fenton heterogêneo.

Para dar início ao processo Fenton adicionou-se um volume adequado de peróxido de hidrogénio à solução de corante, sendo este o tempo zero da reação.

Ao longo do tempo de reação foram retiradas amostras de solução de corante, em intervalos pré-definidos. As amostras foram recolhidas em pequenos tubos de vidro para posterior análise por espectroscopia UV/vis. No processo Fenton heterogêneo não foi utilizado sulfito de sódio para por termo à oxidação, para este efeito, as amostras retiradas da reação foram centrifugadas a 7000 rpm durante 5 minutos com o objetivo de retirar o excesso de catalisador da amostra e travar a produção de radicais hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ).

A monitorização da cor da solução de corante foi efetuada através da leitura da absorvância ao comprimento de onda máximo,  $\lambda_{\text{máx.}} = 595\text{nm}$  no espectrofotómetro do Departamento de Química da UTAD. A respetiva concentração foi calculada através da curva de calibração que se encontra em Anexo.

As condições experimentais iniciais aplicadas nos ensaios Fenton heterogêneo foram:  $[\text{RB5}]_0 = 20 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{catalisador}]_0 = 1,0 \text{ g/L}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . Testaram-se dois catalisadores: GM-21 - complexo de ferro suportado em sílica e  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  - óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio (Figura 2.15).



**Figura 2.15** - Catalisadores: **1** - complexo de ferro suportado em sílica e **2** - óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio.

Foram posteriormente estudadas diferentes condições experimentais com o  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ : pH, concentração de catalisador, concentração de corante, concentração de peróxido de hidrogénio, temperatura de reação, capacidade de reutilização, bem como a monitorização de carbono orgânico total (COT) e peróxido de hidrogénio

residual. Esta avaliação foi realizada com o intuito de se determinarem as condições ótimas de operação com o catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ .

Para o estudo da capacidade de reutilização foi utilizado o catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  nas suas condições ideais de operação. Assim, no estudo de reutilização foi realizado um primeiro ensaio nas condições ótimas e, posteriormente, o catalisador foi recolhido por filtração, lavado e reutilizado no ensaio seguinte. A solução sobrando do primeiro ensaio Fenton (solução de corante + catalisador +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) foi filtrada para um Erlenmeyer usando um funil e um papel de filtro. O papel de filtro contendo o catalisador foi colocado durante 12 horas a secar numa estufa. O catalisador retido no papel de filtro foi transferido para um copo, lavado com água destilada e levou-se novamente à estufa durante 12 horas. Depois de seco, o catalisador recuperado foi pesado e reutilizado num novo ensaio Fenton, mantendo-se sempre a mesma razão catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2$  para que fossem garantidas as condições ideais de operacionalização.

## **3. Resultados e discussão**

---

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo geral deste trabalho centrou-se na aplicação de processos químicos inovadores para a remoção de contaminantes da água de modo a promover a qualidade deste bem essencial. Procurou estudar-se a degradação de um composto modelo (*Reactive Black 5*) por aplicação de Processos de Oxidação Avançados (POA).

De um modo mais específico aplicaram-se dois tipos de processos:

- (1) O processo Fenton de natureza homogénea, envolvendo a reação entre peróxido de hidrogénio e ião ferroso dissolvido em solução aquosa;
- (2) O processo Fenton heterogéneo, baseado na reação entre peróxido de hidrogénio e ferro suportado numa matriz sólida.

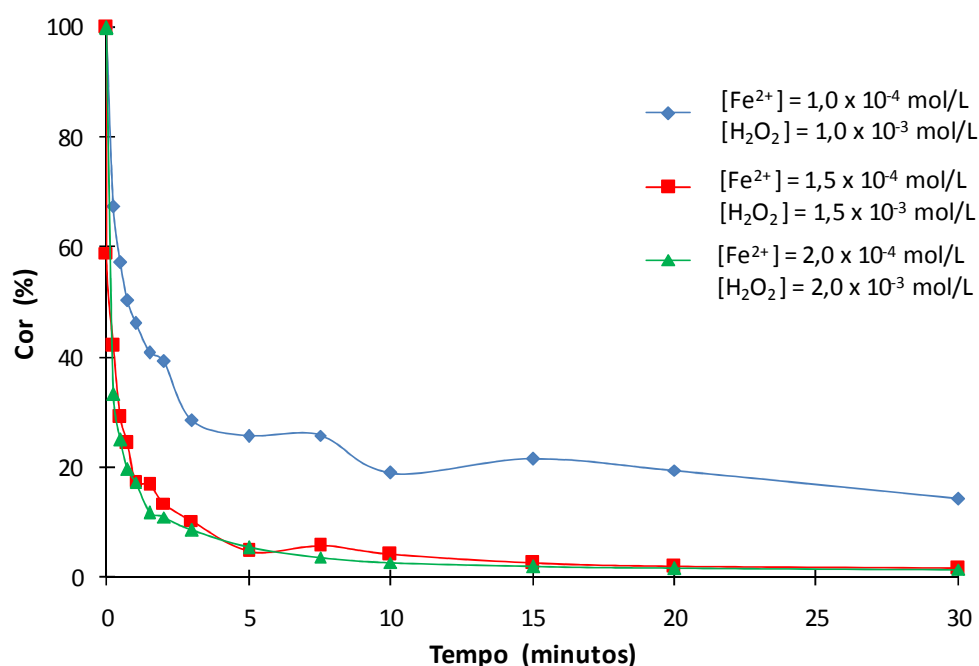
Para este último efeito, como explicado no capítulo anterior, utilizaram-se catalisadores heterogéneos desenvolvidos nos laboratórios da UTAD: GM-21 e  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ . Assim, numa primeira fase foi avaliada a ação do processo Fenton homogéneo na descoloração de uma solução de *Reactive Black 5*, procurando analisar-se o efeito de diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio e ião ferroso. Numa segunda fase, estudaram-se os diferentes catalisadores heterogéneos analisando-se o efeito das respetivas concentrações iniciais, pH e, complementarmente, a possibilidade de reutilização dos catalisadores.

#### 3.1. Processo Fenton homogéneo

Os ensaios realizados envolvendo o processo Fenton convencional tiveram o propósito de serem um primeiro contacto com o reagente de Fenton para posterior comparação com os resultados obtidos no processo Fenton heterogéneo.

Na Figura 3.1 são apresentados os resultados relativos aos ensaios de descoloração do corante RB5 pelo processo Fenton homogéneo.





**Figura 3.1** - Remoção de cor relativa ao processo de Fenton homogêneo. Condições experimentais:  $[RB5] = 100 \text{ mg/L}$ ;  $pH = 5$ .

Pela análise da cinética de remoção de cor pode verificar-se uma rápida descoloração nos primeiros 5 minutos de reação, atingindo cerca de 95% nos ensaios com maior concentração de ferro. O sistema atinge o equilíbrio após 10 minutos de reação, onde, praticamente, toda a cor foi removida.

Este resultado está de acordo com a literatura. Segundo Burbano *et al.*, (2005) o processo Fenton atua mais fortemente no início do tratamento.

Na Tabela 3.1 pode observar-se os resultados obtidos em percentagem de remoção de cor para os três ensaios de processo Fenton homogêneo.

**Tabela 3.1-** Remoção de cor de solução  $[RB5] = 100 \text{ mg/L}$  pelo processo Fenton homogêneo. Tempo de reação: 30 minutos.

Experiência	$[H_2O_2]$ (mol/L)	$[Fe^{2+}]$ (mol/L)	% Remoção de cor
1	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$	85,7%
2	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-4}$	98,3%
3	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-4}$	98,5%

No processo Fenton homogêneo com o aumento das concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $1,0 \times 10^{-3}$  para  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L verificou-se um incremento de 85,7 para 98,5% de descoloração da solução de RB5 ao longo de 30 minutos de reação. Aparentemente a eficiência na remoção de cor da solução será maior com o aumento da concentração inicial do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No entanto, aumentando a dosagem de peróxido de hidrogênio e ferro de  $1,5 \times 10^{-3}$  para  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L apenas ocorre um ligeiro incremento na percentagem de remoção de cor. Verifica-se que aumentando a concentração destes reagentes em aproximadamente 30%, apenas se verifica uma diferença percentual da descoloração de RB5 de 0,2%. Provavelmente ocorrerá a geração excessiva de radicais hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) que poderão ser sequestrados quer pela reação com peróxido de hidrogênio presente quer por moléculas de  $\text{Fe}^{2+}$  como se pode observar nas reações 3.1 e 3.2:



Estes ensaios, envolvendo o processo Fenton homogêneo, constituem uma base de comparação para a parte seguinte do trabalho que pretende avaliar o processo Fenton em que o ferro faz parte integrante de uma estrutura heterogênea.

### 3.2. Processo Fenton heterogêneo

Neste subcapítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na descoloração de soluções do composto modelo *Reactive Black 5* (RB5) através do processo Fenton heterogêneo. Utilizaram-se fundamentalmente dois materiais sintetizados que contêm ferro incorporado na sua estrutura: GM-21 - complexo de ferro suportado em sílica e  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  - óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio.

Em primeiro lugar, e porque se tratam de materiais sólidos, será importante avaliar a capacidade desses materiais adsorverem o corante mesmo antes do desenvolvimento do processo Fenton catalítico.

### **3.2.1. Avaliação dos catalisadores como sólidos adsortivos**

Com o objetivo de investigar se ocorre adsorção do corante na superfície dos catalisadores, foram realizados testes de contacto entre a solução de corante e os catalisadores GM-21 e  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  na ausência de peróxido de hidrogénio.

Machado (2007) afirma que a eficiência de uma reação, na presença de catalisadores heterogêneos, é favorecida pela etapa de adsorção do poluente na superfície do catalisador.

As variáveis que influenciam a adsorção são a concentração de corante e a concentração de catalisador heterogêneo, já que é na superfície do catalisador que o corante se vai fixar dando origem a descoloração por adsorção.

Assim, no início de cada experiência foram realizados ensaios de adsorção com a duração de 30 minutos. Para o sólido GM-21 - complexo de ferro suportado em sílica observou-se que a percentagem de remoção de cor por adsorção foi de 16%. Para o  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ , usando 1,0 g/L de catalisador e uma concentração de RB5 de 20 mg/L, a percentagem de remoção de cor por adsorção rondou os 42%.

### **3.2.2. Efeito do pH no processo Fenton heterogêneo**

O pH é uma variável muito importante a ser controlada no processo Fenton homogêneo. Estudos anteriores (Lin e Lo, 1997; Lucas, 2005; Araujo, 2008) mostram que a faixa de pH ideal para degradação de corantes através da reação de Fenton é entre 2,5 e 3,5.

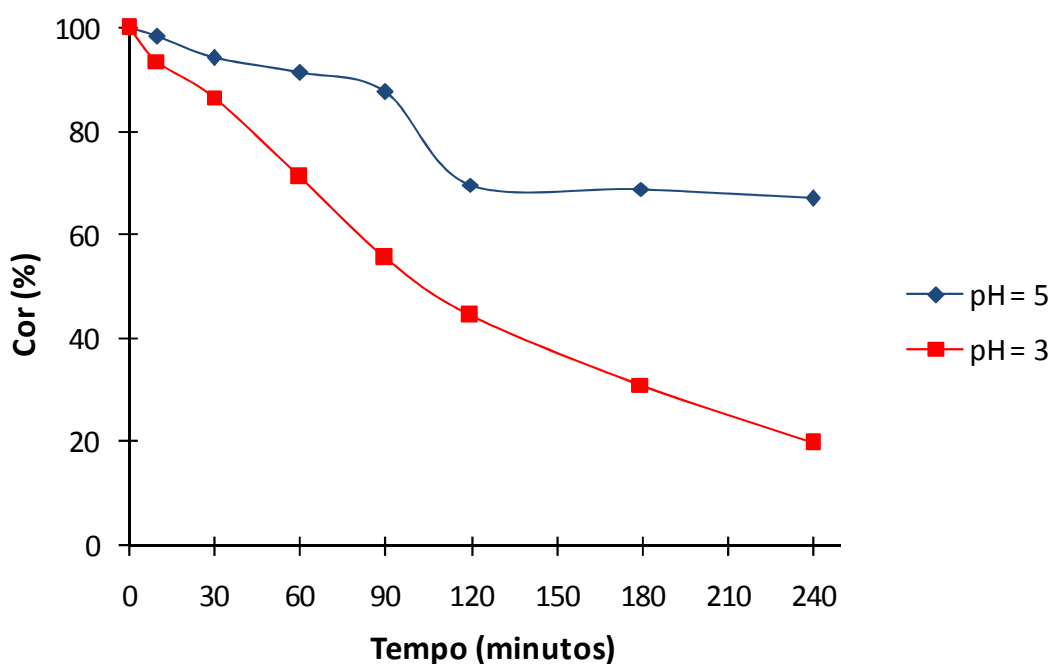
Com o objetivo de verificar a influência do pH no processo Fenton heterogêneo avaliaram-se dois valores de pH para ambos os catalisadores. O pH = 5 (pH natural de uma solução de corante RB5) foi escolhido para avaliar a possibilidade de realizar a reação sem necessidade de ajuste de pH. Já o pH = 3 foi selecionado por ser este o valor referido na literatura como sendo o valor ótimo de pH para o processo Fenton homogêneo. (Hameed *et al.*, 2011), com o intuito de se verificar se o mesmo acontece para Fenton heterogêneo.

### 3.2.2.1. Efeito do pH no processo Fenton heterogêneo com GM-21

O complexo de ferro suportado em sílica é um material cerâmico e apresenta-se morfologicamente sob a forma de um pó acastanhado.

Para estudar o efeito do pH sob o processo Fenton heterogêneo foram realizados ensaios em condições similares, variando-se apenas o pH. Utilizou-se uma solução de RB5 com a concentração de 20 mg/L, o catalisador complexo de ferro suportado em sílica (GM-21) na concentração de 1,0 g/L e  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L de peróxido de hidrogênio.

A Figura 3.2 apresenta a cinética de remoção de cor da solução de RB5 na presença do complexo de ferro suportado em sílica a pH 3 e 5.

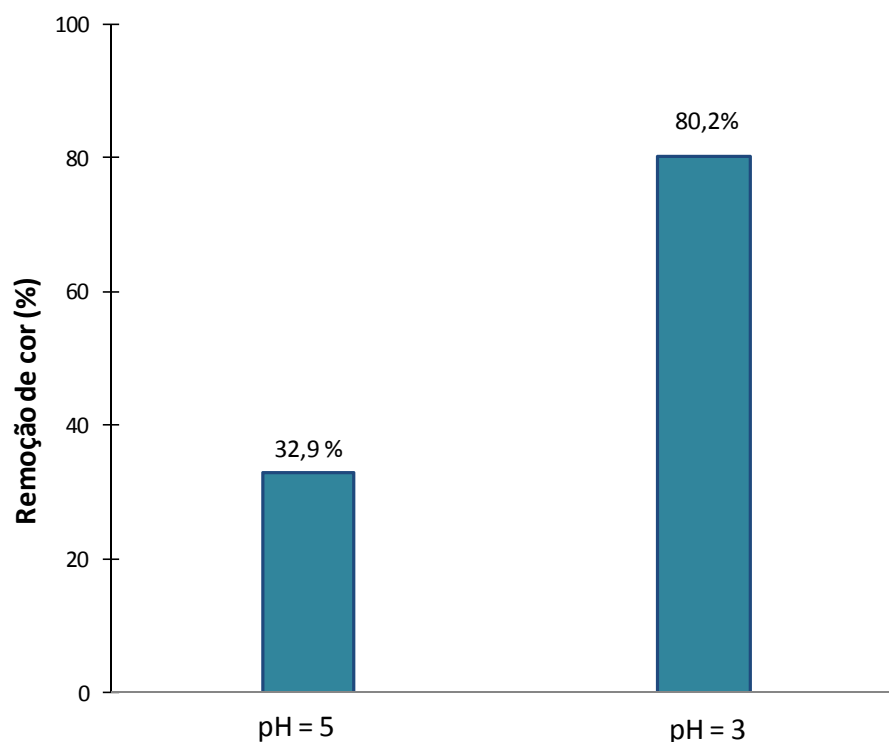


**Figura 3.2** - Efeito do pH na descoloração de uma solução de corante RB5 utilizando como catalisador complexo de ferro suportado em sílica - GM-21. Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; [GM - 21] = 1,0 g/L; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] =  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L.

Os resultados indicaram que a descoloração da solução de RB5 foi significativamente influenciada pelo pH da solução. Verifica-se que o pH ótimo da solução é 3 com 80,2% de eficiência de descoloração, após 240 minutos de reação. A pH = 5 verifica-se uma redução da eficiência de remoção de cor para os 32,9%. Segundo vários autores (Franco, 2008; Hameed *et al.*, 2011) esta menor eficiência pode

ser justificada pelo fato de para valores de pH superiores a 4 verificar-se uma rápida decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ), reduzindo significativamente a geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ).

Assim, a influência do pH para a remoção de cor pode ser mais facilmente perceptível na Figura 3.3 onde se mostram as percentagens de remoção de cor calculadas a partir da absorvância inicial e final do corante, após 240 minutos de reação.

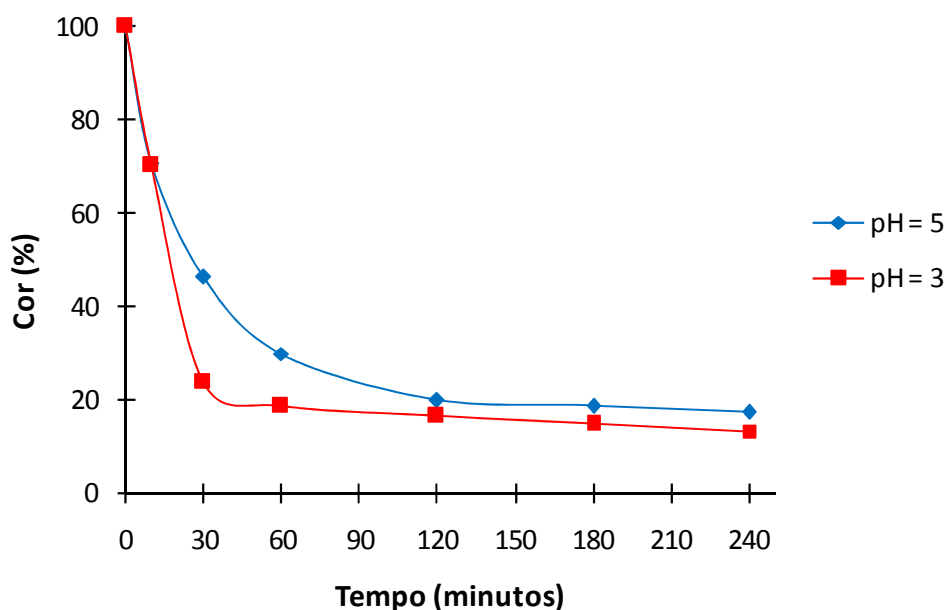


**Figura 3.3** - Efeito do pH na descoloração da solução de RB5 utilizando como catalisador complexo de ferro suportado em sílica - GM-21.

#### 3.2.2.2. Efeito do pH no processo Fenton heterogêneo com $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$

O óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio é um material multiferróico e que morfologicamente se apresenta sob a forma de um pó acastanhado.

Para avaliar o efeito do pH no processo Fenton heterogêneo foram realizados ensaios em condições similares, variando-se apenas o pH. Utilizou-se uma solução de corante RB5 na concentração de 20 mg/L, usando como fonte de ferro 1,0 g/L do catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  e  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L de peróxido de hidrogênio (Figura 3.4).



**Figura 3.4** - Efeito do pH na descoloração do corante RB5 utilizando como fonte de ferro  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ . Condições experimentais:  $[\text{RB5}] = 20 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $[\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3] = 1,0 \text{ g/L}$ .

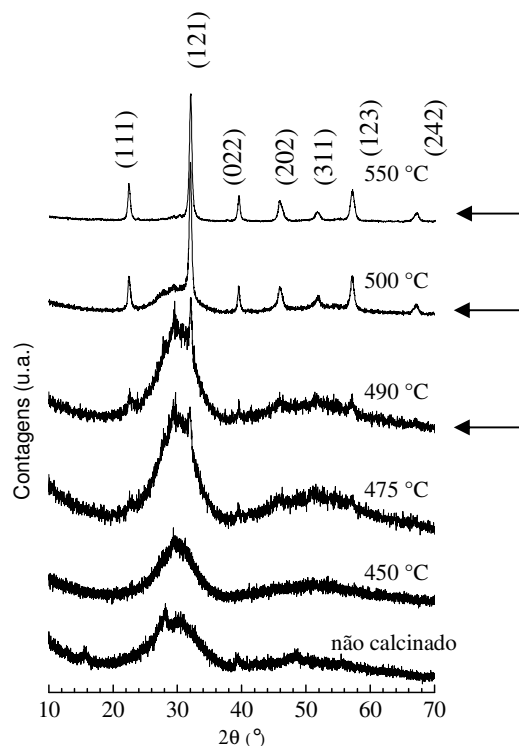
As percentagens de remoção de cor calculadas a partir das absorvâncias final e inicial do corante (após 240 minutos de reação) foram de 82,5% para  $\text{pH} = 5$  e 86,6% para  $\text{pH} = 3$ . Pela análise da Figura 3.4 pode observar-se que a utilização do catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  permite uma eficiente descoloração do corante RB5 mesmo a valores de  $\text{pH}$  superiores aos normalmente recomendados para o processo Fenton ( $\text{pH} 2,5 - 3,5$ ). Estes resultados permitem antever uma possível utilização do catalisador em gamas de  $\text{pH}$  mais elevados que os valores tradicionais, diminuindo o consumo de ácido no início da reação Fenton.

### 3.2.3. Caracterização do material heterogêneo $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$

Por apresentar resultados mais promissores no que se refere ao efeito de  $\text{pH}$  na descoloração de uma solução de corante RB5, selecionou-se o material heterogêneo  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  para um estudo mais aprofundado. Neste sentido foi efetuada uma breve caracterização do catalisador através das técnicas de raio-X, SEM, TEM e magnetização a temperatura ambiente:

### ▪ Raio X

Os espectros de raio X apresentados na Figura 3.5 permitem avaliar o efeito da temperatura de calcinação na formação da fase de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ . Pela análise dos espectros de raio-X do catalisador, calcinado entre 450 e 550°C, pode verificar-se que até 490°C o material ainda é maioritariamente amorfo. A 500°C a fase cristalina (ortorrômbica) já está formada, apresentando, no entanto, um halo de amorfismo entre  $25 < 2\theta < 30^\circ$ . Apenas a 550°C é que o  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  cristaliza completamente. No entanto, a esta temperatura já ocorre sinterização com o aumento do tamanho do grão, o que em termos de catalisador já não é desejável. Verifica-se igualmente que não ocorre a formação de fases secundárias.

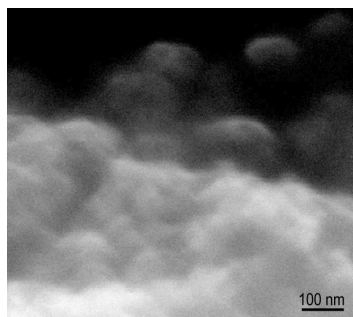


**Figura 3.5** - Espectros de difração de raio-X a diferentes temperaturas de calcinação (450 - 550°C), indexação ao sistema ortorrômbico  $\text{Pn}2_1a$  (Carvalho *et al.*, 2013).

No subcapítulo 3.2.4.1 será avaliada qual a melhor temperatura de calcinação do catalisador para utilização no processo Fenton.

### ▪ Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

Na Figura 3.6 apresenta-se a imagem do Microscópio Eletrônico de Varrimento (SEM) obtida com a amostra de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  calcinada a  $500^\circ\text{C}$ .

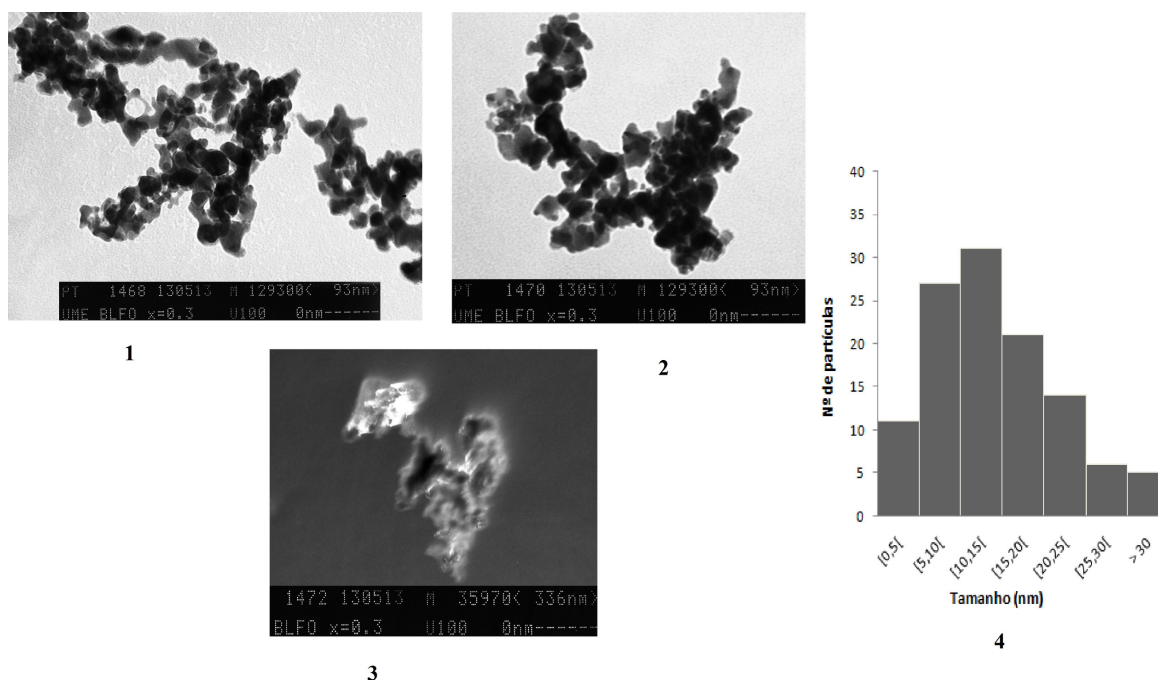


**Figura 3.6** – Imagem SEM do  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$ .

A Microscopia Eletrônica de Varrimento permite observar “partículas grandes” na ordem dos 100 nm.

### ▪ Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Na Figura 3.6 apresentam-se as imagens obtidas com Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) para a amostra de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  calcinada a  $500^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.7** - Imagens TEM do  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$ , **1 e 2** -  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ , **3** -  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  em *dark field*, **4** - histograma de distribuição de tamanho de partícula.

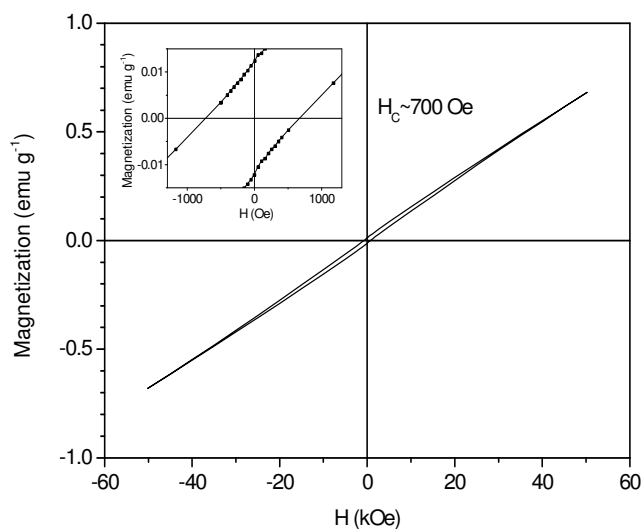


Pela análise da Figura 3.7 (1 e 2) pode observar-se que as partículas do  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  são partículas muito pequenas e que apresentam algum grau de aglomeração, o que dificulta o cálculo da sua dimensão. No entanto, foi possível a partir das imagens TEM identificar partículas de diferentes tamanhos e construir um histograma (4) de distribuição de tamanhos. Verifica-se que as partículas variam na gama de pequenas partículas (menores que 5 nm) a partículas até 40 nm, encontrando-se a moda entre 10 e 15 nm.

Pode ainda observar-se que a maioria das partículas das imagens 1 e 2 têm uma forma esférica. As que revelam forma cúbica são as que apresentam maior cristalinidade. A imagem 3 apresenta o  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  em *dark field*, onde se pode observar que a zona mais iluminada é aquela onde a fase cristalina do material se encontra melhor formada.

#### ▪ Magnetização à temperatura ambiente

Na Figura 3.8 está exposto o resultado da análise de SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) feita ao composto  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ .



**Figura 3.8** - Análise SQUID do catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  500°C, medido a 300K.

O material é tipicamente antiferromagnético com uma ligeira histerese ferromagnética. O campo coercivo,  $H_c$ , é de 700 Öe e a magnetização remanente é de  $0,012 \text{ emug}^{-1}$ . Este valor de magnetização é demasiado baixo para que o catalisador possa ser separado magneticamente.

O estado superparamagnético não foi obtido, provavelmente devido ao fato das partículas formadas serem demasiado grandes. Tipicamente o estado superparamagnético poderá ocorrer com partículas de dimensões inferiores a 25 nm. Para obter esta dimensão pelo método da co-precipitação será necessário utilizar outras bases que não o NaOH, por exemplo, MIPA (isopropanolamina) ou DIPA (diisopropanolamina) (Pereira *et al.*, 2012).

### **3.2.4. Influência das condições experimentais no processo Fenton heterogêneo com $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$**

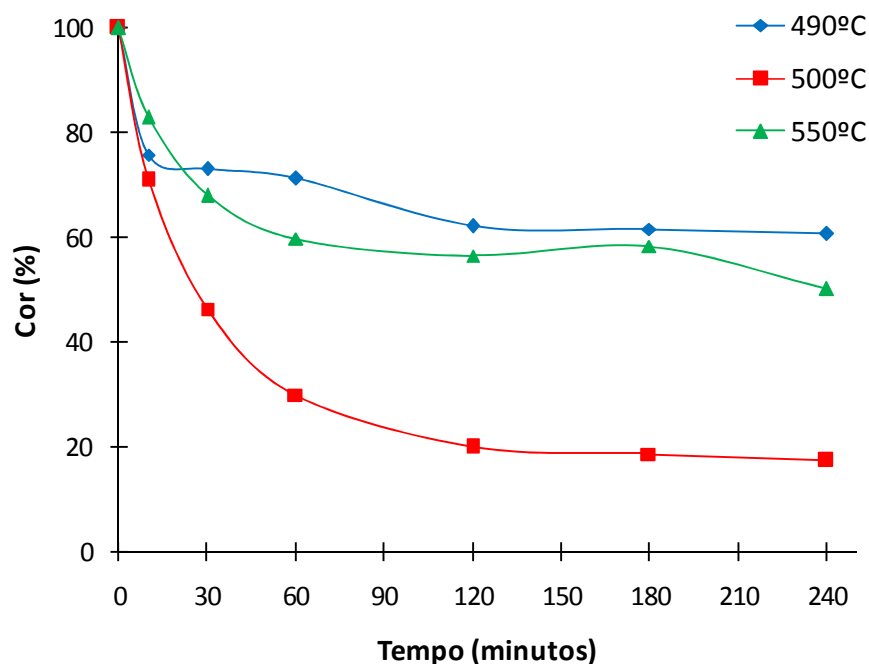
O processo Fenton heterogêneo, utilizando como fonte de ferro o catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ , será estudado mais aprofundadamente nas próximas etapas deste trabalho. Neste sentido, será testada a influência das condições experimentais no processo Fenton heterogêneo como a temperatura de calcinação do catalisador, a concentração de corante, a concentração de catalisador, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a temperatura de reação e a capacidade de reutilização do catalisador, assim como a remoção de COT e análise do peróxido de hidrogénio residual.

#### **3.2.4.1. Efeito da temperatura de calcinação do $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$**

O óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio foi calcinado nos laboratórios do Departamento de Química da UTAD a diferentes temperaturas. Para estas diferentes temperaturas o catalisador apresenta diferentes cristalinidades como se pôde verificar na Figura 3.7.

Para o estudo do processo Fenton heterogêneo com  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  foram realizados ensaios a três diferentes temperaturas de calcinação: 490°C, 500°C e 550°C. O ensaio referente a este estudo foi efetuado com uma solução de corante RB5 com concentração de 20 mg/L, utilizando o catalisador com concentração de 1,0 g/L e peróxido de hidrogénio a  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L, a pH = 5 durante 240 minutos, com 30 minutos iniciais de adsorção. A remoção de cor por processos adsorptivos rondou os 42%, como foi visto anteriormente.

Os resultados referentes ao processo Fenton heterogêneo estão representados na Figura 3.9 sob a forma de cinética de remoção de cor ao longo do tempo.



**Figura 3.9** - Influência da temperatura de calcinação do  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  na descoloração da solução de RB5 pelo processo Fenton heterogêneo. Condições experimentais:  $[\text{RB5}] = 20 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $[\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3] = 1,0 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

As percentagens de remoção de cor calculadas a partir das absorvâncias final e inicial do corante após 240 minutos de reação foram 39,2% para 490°C; 82,5 e 50,1% para 500°C e 550°C, respetivamente.

Ao fim de 240 minutos de reação verifica-se que a temperatura de calcinação mais favorável ao processo Fenton heterogêneo com  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  é 500°C. Este fato pode ser explicado devido à fase cristalina do catalisador já se encontrar devidamente formada como se pode observar na Figura 3.5, o que não acontece à temperatura de 490°C. A 550°C a fase cristalina está totalmente formada, no entanto, não se obtiveram melhores resultados. Este comportamento poderá ser explicado pelo fato de ocorrer sinterização, ou seja, ocorreu um fenómeno de aglutinação das partículas do pó  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  após a sua exposição à temperatura de 550°C. Este fenómeno de sinterização faz com que o tamanho das partículas aumente, diminuindo a área superficial onde ocorre a reação de catálise.

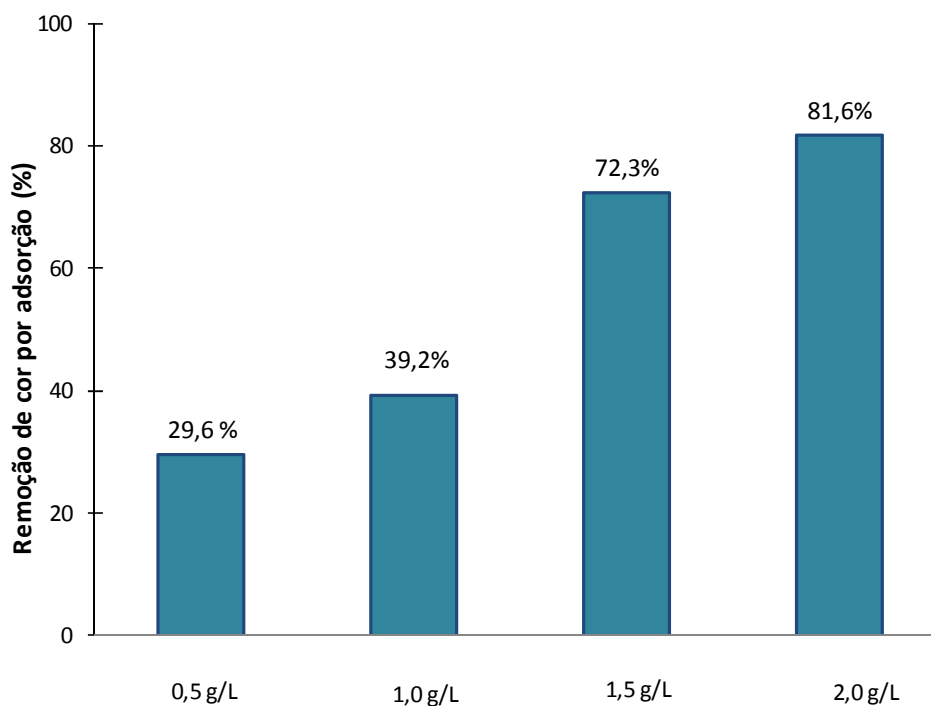
Depois de se ter observado que o  $\text{pH} = 5$  era mais favorável à reação Fenton heterogêneo, pode agora deduzir-se que a temperatura de calcinação mais favorável à

descoloração da solução de RB5 é 500°C. Assim, para o estudo de outras variáveis será utilizado, na continuidade deste trabalho, o material heterogêneo calcinado a esta temperatura.

### 3.2.4.2. Efeito da concentração de $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$

Para estudar o efeito da concentração de catalisador na remoção de cor de corante RB5, utilizou-se o  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  calcinado a 500 °C numa solução de corante RB5 com concentração de 20 mg/L a pH = 5. Como referido anteriormente, o ensaio iniciou-se estabelecendo uma fase prévia de 30 minutos para adsorção, num reator descontínuo em agitação. Em seguida procedeu-se à adição de  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L de peróxido de hidrogénio, dando-se assim início ao processo Fenton. A reação foi acompanhada ao longo de 240 minutos. Foram testadas diferentes concentrações de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  nas condições acima descritas. As concentrações de catalisador utilizadas foram sequencialmente: 0,5 g/L; 1,0 g/L; 1,5 g/L e 2,0 g/L.

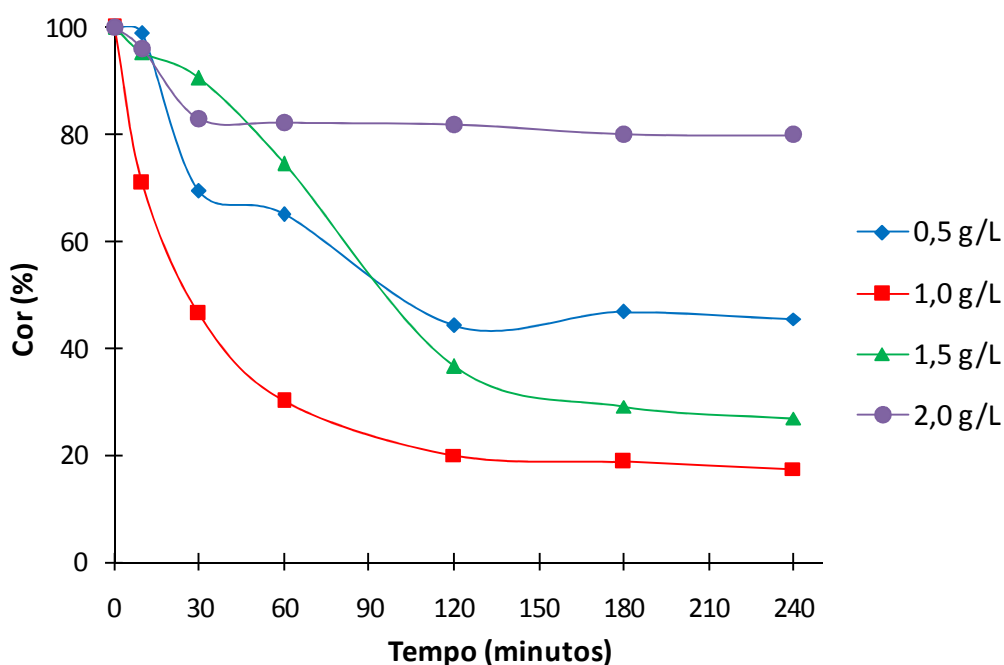
Os resultados referentes à remoção de cor na etapa prévia de adsorção foram de 29,6% para 0,5 g/L de catalisador, 39,2, 72,3 e 81,6% para 1,0 g/L, 1,5 g/L e 2,0 g/L, respetivamente, como mostra a Figura 3.10.



**Figura 3.10** – Resultados referentes à remoção de cor da solução de RB5 por adsorção com o catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  a diferentes concentrações. Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; pH = 5.

Pelos resultados obtidos referentes aos 30 minutos de adsorção pode verificar-se que a concentração de catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  influencia a adsorção positivamente, ou seja, quando se aumenta a dose de catalisador, para a mesma concentração de corante, a percentagem de remoção de cor por adsorção também aumenta. Este fato ocorre pois ao se aumentar o catalisador em solução para está-se a fornecer ao corante mais área superficial de catalisador para este adsorver.

Após o período de adsorção avaliou-se a descoloração que resulta efetivamente da aplicação do processo Fenton heterogêneo. Estes resultados são apresentados na Figura 3.11 sob a forma de cinética de remoção de cor ao longo do tempo.



**Figura 3.11** - Efeito da concentração inicial de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  na descoloração de uma solução de corante RB5. Condições experimentais:  $[\text{RB5}] = 20 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $\text{pH} = 5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ .

As percentagens de remoção de cor calculadas a partir das absorvâncias final e inicial do corante após 240 minutos de reação foram: 54,5% para 0,5g/L; 82,5; 76,2 e 12,4% para 1,0 g/L; 1,5g/L e 2,0 g/L, respetivamente.

Pode observar-se que houve um ligeiro favorecimento da cinética de remoção de cor à medida que se aumentou de 0,5 g/L para 1,5 g/L de catalisador. No entanto quando se aumentou a dosagem de catalisador para 2,0 g/L ocorreu o efeito inverso. A

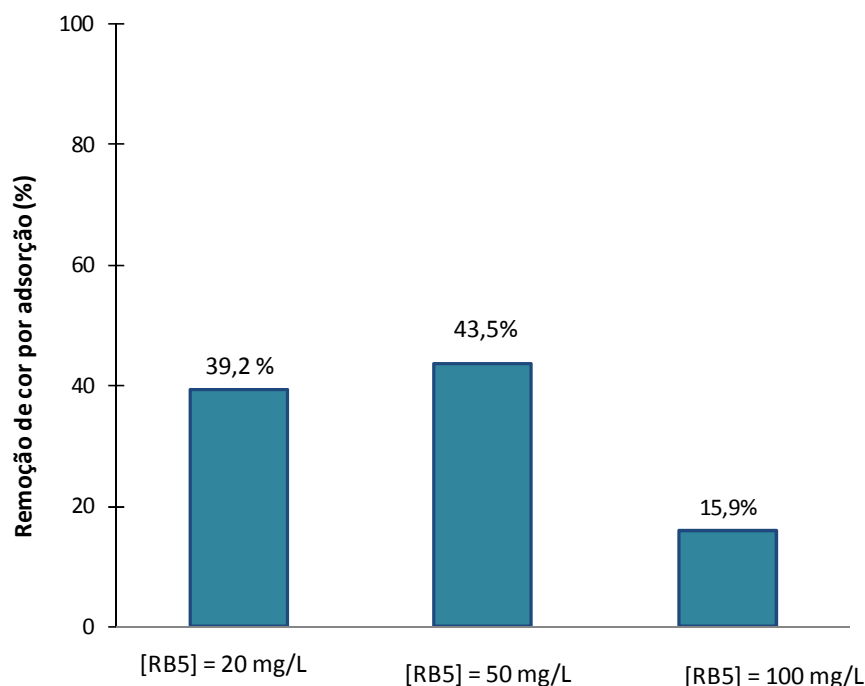
percentagem de remoção de cor rondou apenas os 12% ao fim de 240 minutos. O que se verifica através deste resultado é que para o volume de peróxido de hidrogénio adicionado, a quantidade de ferro disponível no  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  representa um excesso, ocorrendo o sequestro dos radicais hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) pelo  $\text{Fe}^{2+}$ , de acordo com a reação (3.3):



#### **3.2.4.3. Efeito da concentração de corante RB5**

Os ensaios de Fenton heterogêneo para avaliar o efeito da concentração de corante RB5 em solução foram realizados utilizando  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  na concentração de 1,0 g/L, calcinado a 500°C, com soluções de corante de 20 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L a pH = 5. O ensaio ocorreu com 30 minutos iniciais de adsorção, seguido da adição de  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L de peróxido de hidrogénio dando-se início ao processo Fenton durante 240 minutos.

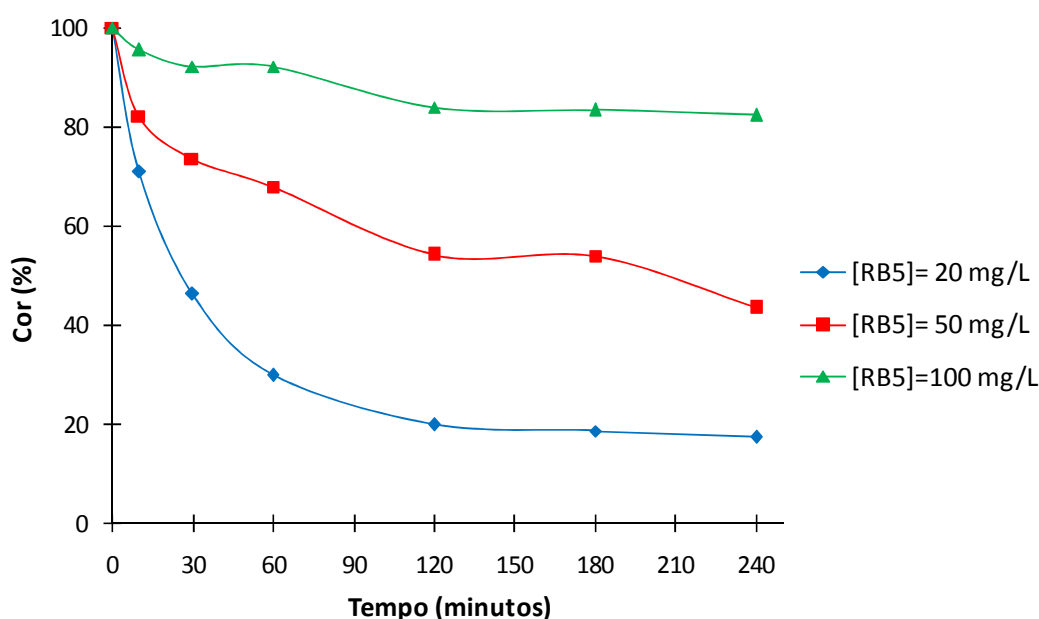
Os resultados referentes à meia hora de adsorção foram de 39,2 % de remoção de cor para soluções de 20 mg/L de corante, 43,5 e 15,9% de remoção de cor para soluções de 50 mg/L e 100 mg/L de corante RB5, respetivamente, como mostra a Figura 3.12.



**Figura 3.12** - Resultados referentes à remoção de cor de soluções de RB5 com diferentes concentrações, por adsorção com  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ . Condições experimentais:  $[\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3] = 1,0\text{g/L}$ ;  $\text{pH} = 5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Pelos resultados obtidos referentes aos 30 minutos de adsorção pode verificar-se que a concentração de corante influencia negativamente a adsorção, ou seja, quando se aumenta a concentração de corante para a mesma concentração de catalisador, a percentagem de remoção de cor por adsorção diminui.

Os resultados referentes ao efeito da concentração de corante estão expressos na Figura 3.13 sob a forma de cinética de remoção de cor ao longo do tempo.



**Figura 3.13** - Efeito da utilização do catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  na descoloração de soluções a diferentes concentrações de corante RB5. Condições experimentais:  $[\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3] = 1,0 \text{ g/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $\text{pH} = 5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ .

As percentagens de remoção de cor calculadas a partir da absorvância final e inicial do corante, após 240 minutos de reação, foram 82,5% para 20mg/L; 56,6 e 17,7% para 50mg/L e 100mg/L, respetivamente.

Da Figura 3.13 pode comprovar-se que o aumento da concentração de corante favorece negativamente a remoção de cor. O que é facilmente compreensível visto que para uma quantidade fixa de catalisador e peróxido de hidrogénio a quantidade de  $\text{HO}^\bullet$  não aumenta para uma quantidade cada vez maior de corante para degradar. Assim, para a concentração de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  de 1,0 g/L escolhida no estudo anterior torna-se evidente que a concentração de corante mais favorável a uma ótima remoção de cor é 20 mg/L, que será a concentração de corante usada nos ensaios seguintes.

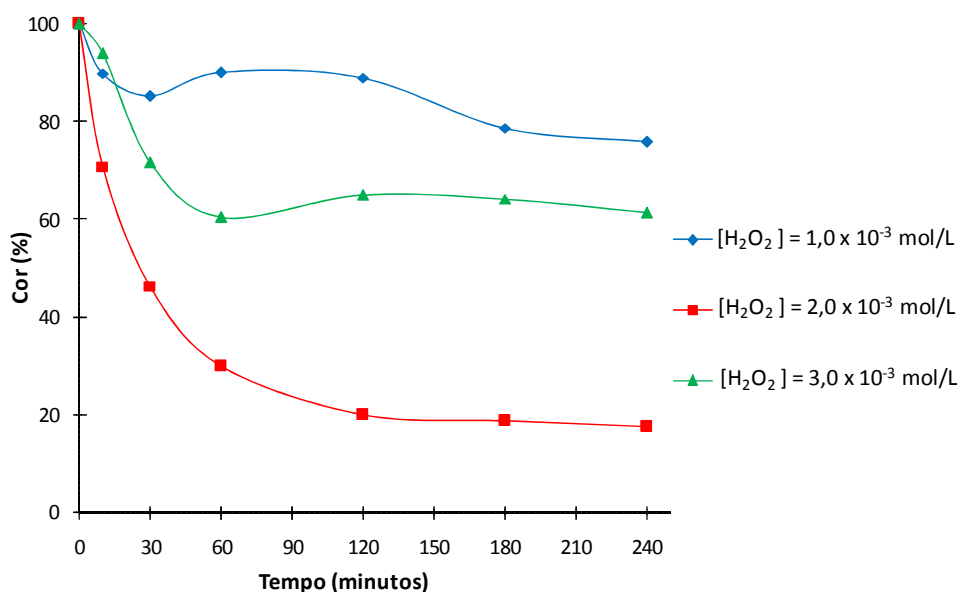
#### 3.2.4.4. Efeito da concentração de peróxido de hidrogénio

Os ensaios do processo de Fenton heterogêneo para avaliar o efeito da variação da concentração de peróxido de hidrogénio foram realizados utilizando o catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$  numa solução de corante de 20 mg/L a  $\text{pH} = 5$ . A anteceder a adição do peróxido de hidrogénio, avaliou-se durante 30 minutos a



adsorção. As concentrações escolhidas para o estudo desta variável foram  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L,  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L e  $3,0 \times 10^{-3}$  mol/L de peróxido de hidrogénio.

Os resultados referentes ao estudo desta variável pelo processo Fenton heterogêneo estão expostos na Figura 3.14.



**Figura 3.14** - Efeito da concentração de peróxido de hidrogénio na descoloração de solução de corante RB5. Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; [Bi<sub>0,7</sub>La<sub>0,3</sub>FeO<sub>3</sub>] = 1,0 g/L; pH = 5; T = 20°C.

As percentagens de remoção de cor calculadas a partir da absorvância final e inicial do corante após 240 minutos de reação foram 24,1% para  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L de peróxido de hidrogénio, 82,5 % para  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L e 38,7 % para  $3,0 \times 10^{-3}$  mol/L de concentração de peróxido de hidrogénio.

Da Figura 3.14 pode comprovar-se que para a mesma concentração de corante e catalisador, a reação de Fenton heterogêneo não é favorecida nem por baixas nem por altas concentrações de peróxido de hidrogénio.

Para o caso da adição de  $1,0 \times 10^{-4}$  mol/L de peróxido de hidrogénio observa-se que não existe em solução peróxido suficiente para se obterem bons resultados na degradação de cor. Ao aumentar a concentração de peróxido de hidrogénio para  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L obtêm-se uma percentagem de remoção de cor superior, após 240 minutos. No entanto, ao aumentar um pouco mais a concentração de peróxido de

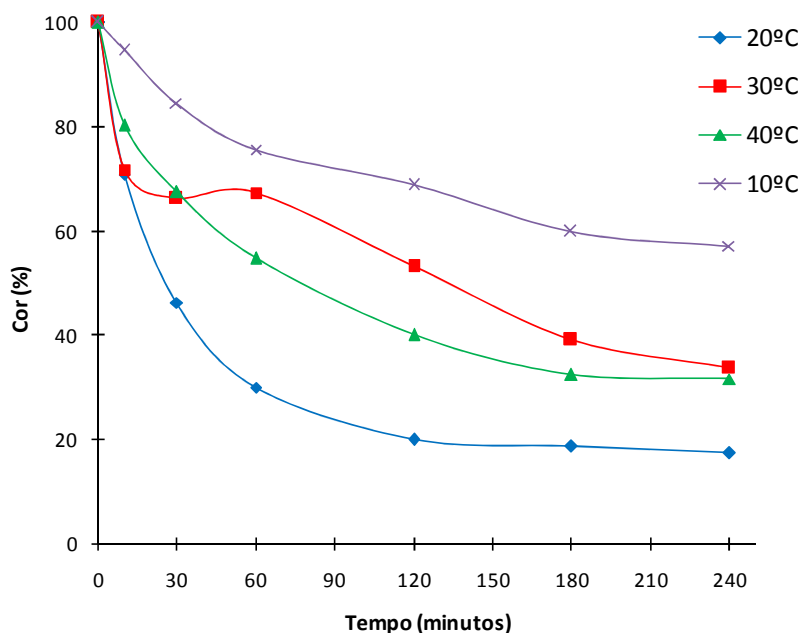
hidrogénio,  $3,0 \times 10^{-3}$  mol/L, os resultados foram inversos e a percentagem de remoção de cor foi muito inferior. Esta situação pode ser explicada porque em elevadas concentrações de peróxido de hidrogénio, este pode “capturar” os radicais hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) para formar radicais hidroperoxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) como se pode observar na equação 3.4:



Como o radical  $\text{HO}_2^\bullet$  possui menor poder de oxidação que o  $\text{HO}^\bullet$ , a eficiência da reação é reduzida (Peres e Lucas, 2011).

#### **3.2.4.5. Efeito da temperatura de reação**

Os ensaios do processo de Fenton heterogéneo para avaliar o efeito da temperatura foram realizados utilizando o catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  numa solução de corante de 20 mg/L a pH = 5. O ensaio ocorreu com 30 minutos iniciais de adsorção, num reator descontínuo em agitação seguido da adição de  $2,0 \times 10^{-3}$  mol/L de peróxido de hidrogénio para iniciar o processo Fenton durante 240 minutos. As temperaturas escolhidas para o estudo desta variável foram 10°C, temperatura ambiente (20°C), 30°C e 40°C. Os resultados referentes ao estudo desta variável estão expostos na Figura 3.15.



**Figura 3.15**– Efeito da temperatura de reação na descoloração de uma solução de corante RB5. Condições experimentais: [RB5] = 20 mg/L; [Bi<sub>0,7</sub>La<sub>0,3</sub>FeO<sub>3</sub>] = 1,0 g/L; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2,0 x 10<sup>-3</sup> mol/L; pH = 5.

As percentagens de remoção de cor calculadas a partir das absorvâncias final e inicial do corante após 240 minutos de reação foram de 57,2% de remoção de cor para a temperatura de 10°C, 82,5%, 66,3% e 68,4% de remoção para 20°C, 30°C e 40°C respectivamente. Destes resultados pode deduzir-se que a temperatura de 20°C, correspondente à temperatura ambiente, será a mais favorável à reação de Fenton heterogêneo com Bi<sub>0,7</sub>La<sub>0,3</sub>FeO<sub>3</sub>. Para a temperatura de 10°C a cinética de descoloração é relativamente lenta. Para temperaturas superiores (30 °C e 40 °C) embora se pudesse esperar um aumento da eficiência da descoloração, tal não acontece provavelmente em virtude da auto-degradação do peróxido de hidrogénio por ação da temperatura (Peres *et al.*, 2004).

#### 3.2.4.6. Ensaios de reutilização

##### a) Condições ideais

A recuperação deste material foi efetuada após o ensaio com as condições mais vantajosas, ou seja, após o ensaio com uma solução de corante com concentração 20 mg/L, catalisador Bi<sub>0,7</sub>La<sub>0,3</sub>FeO<sub>3</sub>, calcinado a 500°C com concentração 1,0 g/L, concentração inicial de peróxido de hidrogénio de 2,0 x 10<sup>-3</sup> mol/L a pH = 5. Após este

primeiro ensaio o catalisador foi recuperado, lavado e reutilizado num ensaio seguinte mantendo-se sempre as condições experimentais ideais.

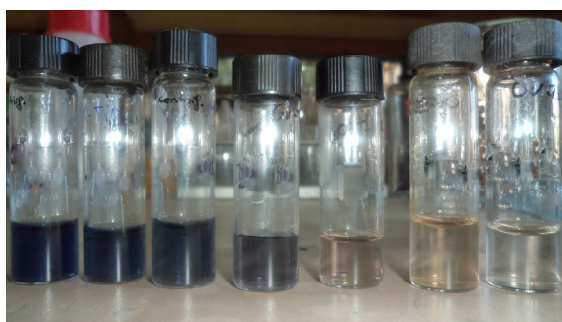
Antes de repetir o processo Fenton nos ensaios de reutilização, proporcionava-se um período de 30 minutos de contacto entre o catalisador recuperado e a solução para avaliar a remoção de cor da solução de RB5 por processos adsortivos.

Na Tabela 3.2 encontram-se as variáveis ideais para a realização do ensaio de reutilização do material.

**Tabela 3.2** - Condições ideais para ensaio de reutilização de  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  em processo Fenton heterogêneo.

Temperatura de calcinação	pH	$[\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3]$	[RB5]	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	Temperatura de reação
500°C	pH = 5	1,0 g/L	20mg/L	$2,0 \times 10^{-3}$ mol/L	20°C

Na Figura 3.16 mostra-se a descoloração de uma solução de corante RB5 pelo processo Fenton nas condições ideais acima descritas.

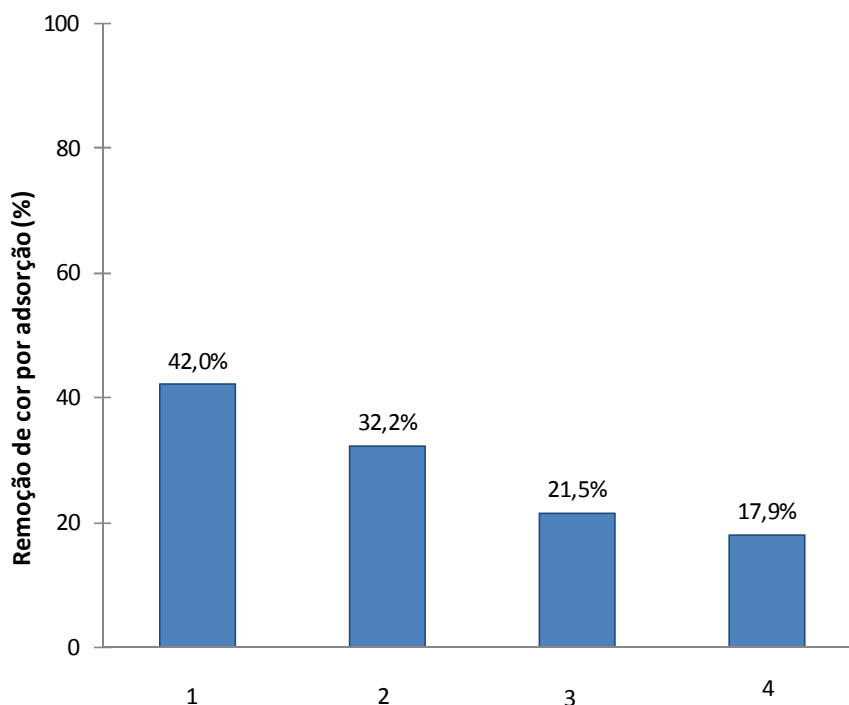


**Figura 3.16** – Remoção de cor pelo processo Fenton heterogêneo, nas condições ideais, usando  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  como fonte de ferro.

#### b) Ensaios de reutilização

Tal como já foi referido anteriormente todos os ensaios de processo Fenton heterogêneo ocorreram com 30 minutos iniciais de adsorção, os ensaios para estudar a capacidade do catalisador de atuar como catalisador reutilizado não foi exceção. Os

resultados referentes aos 30 minutos iniciais de adsorção podem ser observados na Figura 3.17.



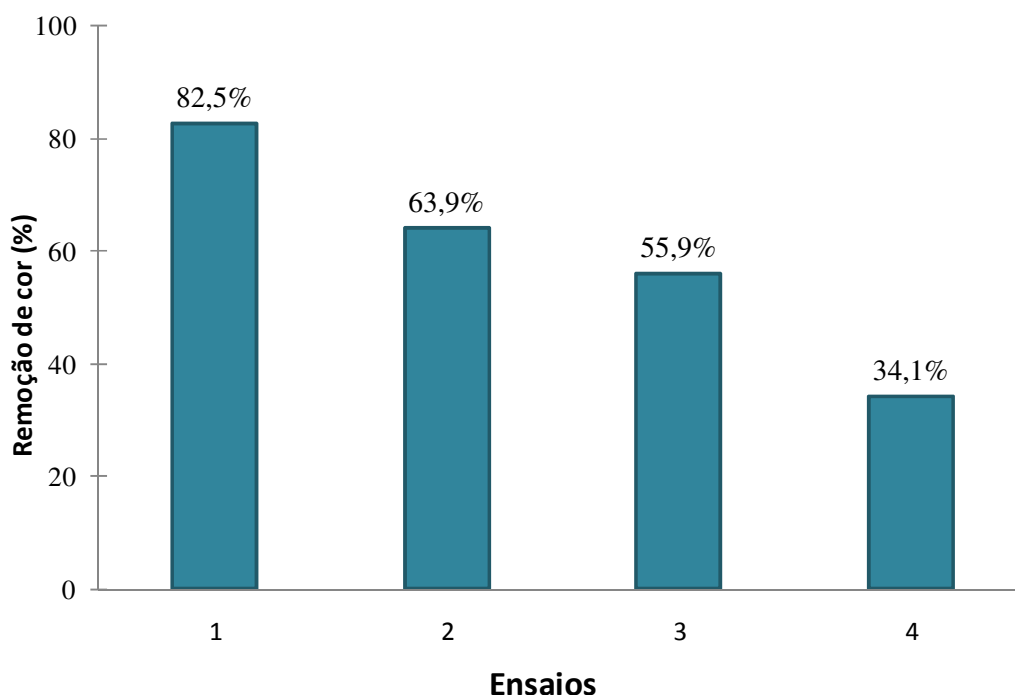
**Figura 3.17** – Resultados referentes à descoloração de uma solução de corante RB5 durante os 30 minutos iniciais de adsorção para os ensaios de recuperação do catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ . Condições experimentais:  $[\text{RB5}] = 20 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3] = 1,0 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ .

A remoção de cor por adsorção diminuiu à medida que se reutilizou o material. Como o material que se utilizou é sempre o mesmo, uma hipótese de explicação poderá basear-se no fato da superfície livre disponível para adsorver o corante ter sido colmatada parcialmente pelos ensaios anteriores. Apesar das lavagens sucessivas do catalisador ao fim de cada ensaio pode-se verificar pelos resultados conseguidos a redução dos “espaços livres” no material para o corante ser adsorvido.

Por outro lado, a deposição de compostos (o próprio corante ou produtos secundários da reação) na superfície do catalisador formará uma barreira, impedindo a passagem do íon  $\text{H}^+$  e do peróxido de hidrogênio. Poderão ocorrer modificações na superfície do catalisador e uma possível diminuição do número de sítios ativos, o que se traduzirá na perda da atividade catalítica do  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ .

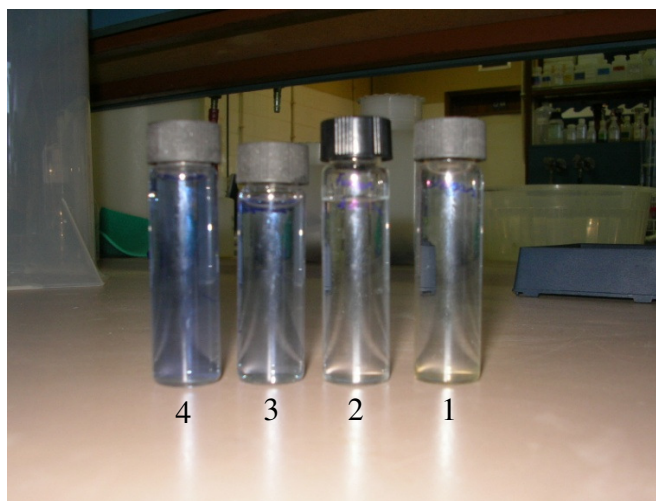
Na Figura 3.18 podem observar-se os resultados referentes à descoloração de uma solução de corante RB5 utilizando como catalisador o  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  recuperado, usando as condições ideais de operacionalização para o processo Fenton heterogêneo.

Nas condições anteriormente descritas, e após o ensaio nas condições mais favoráveis, foi possível reutilizar o material heterogêneo 3 vezes.



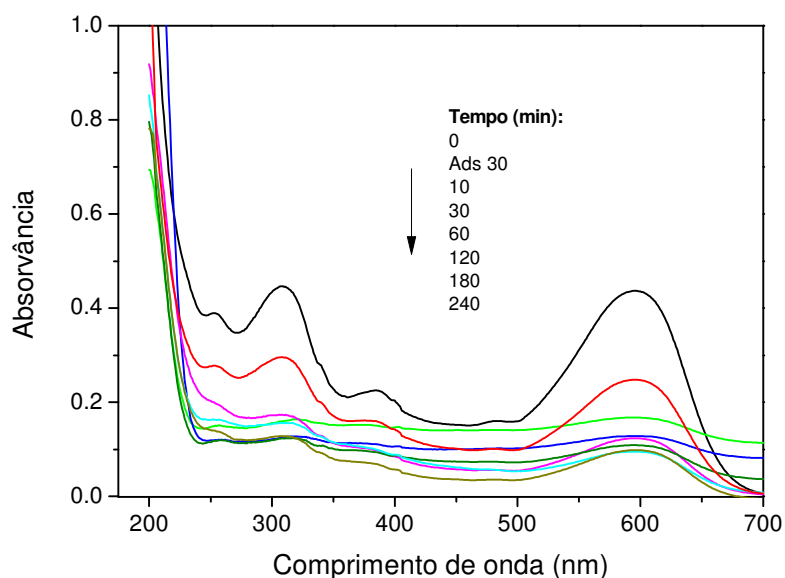
**Figura 3.18** - Resultados finais de remoção de cor por reutilização do catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ .  $[\text{RB5}] = 20 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $[\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3] = 1,0 \text{ g/L}$ ;  $\text{pH} = 5$ ; Temperatura =  $20^\circ\text{C}$ .

Da observação das Figura 3.17 e 3.18 é possível deduzir uma das principais vantagens do processo Fenton heterogêneo: a possibilidade de reutilização da fonte de ferro, uma vez que este se encontra em solução na forma heterogênea e não dissolvido na solução de corante. É possível constatar que ao fim de três reutilizações o catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  ainda foi capaz de remover 34,1% da cor do corante têxtil.



**Figura 3.19**– Resultados finais para a remoção de cor do corante RB5 após ensaios de reutilização do material heterogêneo. **1:** remoção de 34,1%; **2:** remoção de 55,9%; **3:** remoção de 63,9% e **4:** remoção de 82,5%.

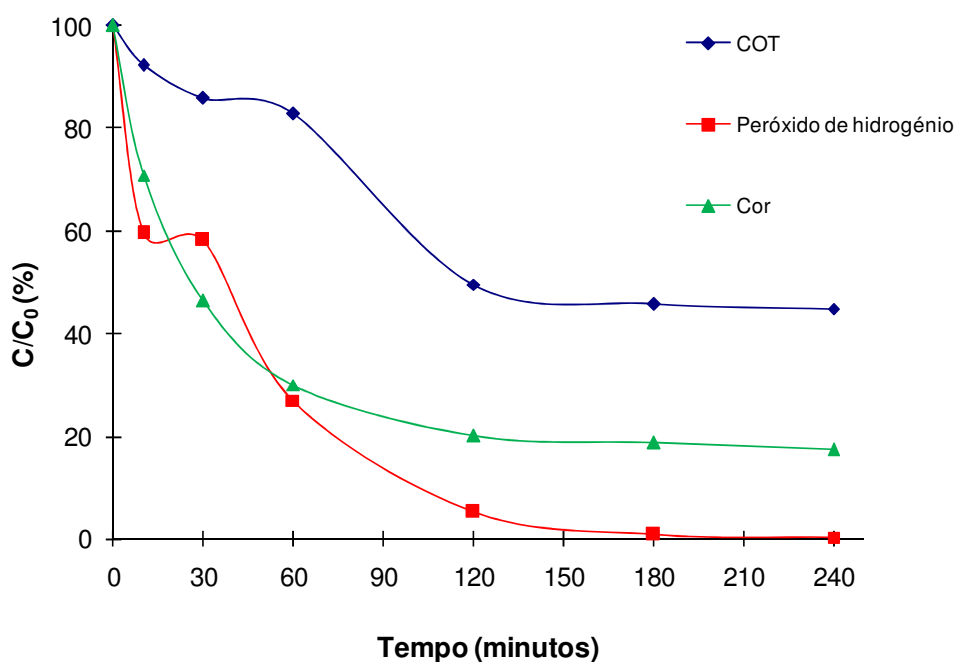
A Figura 3.20 representa a evolução do espectro de absorção UV/vis ao longo de um ensaio de Fenton heterogêneo com  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  como fonte de ferro nas condições ótimas de operação.



**Figura 3.20**– Evolução do espectro UV/vis do ensaio de Fenton heterogêneo realizado nas condições ideais. Condições experimentais:  $[\text{RB5}] = 20 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $[\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3] = 1,0 \text{ g/L}$ ;  $\text{pH} = 5$ ; Temperatura =  $20^\circ\text{C}$ .

### 3.2.4.7. Mineralização da solução de corante RB5

Nas condições ideais acima descritas para o processo Fenton heterogêneo com  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ , foi possível seguir a concentração de peróxido de hidrogênio e de carbono orgânico total (COT) ao longo da reação (Figura 3.21).



**Figura 3.21** – Evolução do carbono orgânico total e peróxido de hidrogênio residual ao longo de ensaio de Fenton heterogêneo com  $[\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3] = 1,0 \text{ g/L}$ .  $[\text{RB5}] = 20 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ;  $\text{pH} = 5$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Pela análise da Figura 3.21 pode verificar-se que ao longo do processo Fenton heterogêneo o peróxido de hidrogênio é totalmente consumido na reação. Como ao fim de 120 minutos já não existe praticamente peróxido de hidrogênio em solução, este fato explica o porquê de a remoção de cor da solução de corante ser extremamente reduzida dos 120 para os 240 minutos: na ausência de peróxido de hidrogênio não há geração de radicais hidroxilo e portanto não há redução de cor.

A análise do carbono orgânico total (COT) foi realizada após os ensaios Fenton heterogêneo nas condições ideais acima citadas. Deste estudo, pode verificar-se que, para além da remoção de cor (quebra das ligações  $-\text{N}=\text{N}-$  do corante têxtil), o processo Fenton heterogêneo com  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  também é capaz de remover 55,2% do carbono orgânico presente na estrutura do corante RB5.



## **4. Conclusões e sugestões de trabalho futuro**

---

#### 4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

A utilização do processo Fenton, quer sob a forma homogênea quer sob a forma heterogênea, apresenta um elevado potencial na degradação do composto modelo escolhido - o corante *Reactive Black 5*.

Pelos resultados obtidos neste estudo é possível concluir que o processo Fenton homogêneo, apresenta taxas de remoção de cor de 98,3% em trinta minutos utilizando uma razão molar  $[H_2O_2/Fe^{2+}] = 10$ . Sabe-se, no entanto que, apesar de se mostrar bastante efetivo este processo apresenta uma desvantagem que é a libertação de ferro para a solução com a consequente geração de lamas. Com o objetivo de ultrapassar essa limitação utilizou-se o processo Fenton heterogêneo, aplicando-se dois catalisadores contendo ferro na sua estrutura mas de características diferentes: GM-21 e  $Bi_{0,7}La_{0,3}FeO_3$ .

O catalisador GM-21- complexo de ferro suportado em sílica – permitiu uma remoção de 80,2% da cor do corante nas seguintes condições experimentais:  $[RB5] = 20$  mg/L,  $[GM-21]_0 = 1,0$  g/L,  $[H_2O_2]_0 = 2,0 \times 10^{-3}$  g/L e pH = 3, no final de 240 minutos de reação. Por seu turno, o catalisador  $Bi_{0,7}La_{0,3}FeO_3$  - óxido de bismuto e ferro dopado com lantânio - revelou uma capacidade de remoção da cor do RB5 de 82,5%, para condições operatórias bastante parecidas:  $[RB5] = 20$  mg/L,  $[Bi_{0,7}La_{0,3}FeO_3] = 1,0$  g/L,  $[H_2O_2]_0 = 2,0 \times 10^{-3}$  g/L e pH = 5, ao fim de 240 minutos. Perante estes resultados, deduz-se que o catalisador  $Bi_{0,7}La_{0,3}FeO_3$  será o catalisador preferencial pois possibilita uma remoção de cor ligeiramente superior sem necessidade de correção do pH original da solução de RB5.

Após um estudo mais exaustivo deste catalisador e das suas propriedades foi ainda possível comprovar que, além da remoção de cor, o processo Fenton heterogêneo com  $Bi_{0,7}La_{0,3}FeO_3$ , permite igualmente uma significativa remoção de carbono orgânico total (COT), na ordem de 55,2% do carbono que compõe a molécula do corante RB5.

Ficou provado que o  $Bi_{0,7}La_{0,3}FeO_3$  é também passível de ser reutilizado em ensaios subsequentes de remoção de cor, permitindo atingir bons resultados mesmo após três reutilizações. Assim, deste trabalho conclui-se que o catalisador  $Bi_{0,7}La_{0,3}FeO_3$

tem potencial para ser um bom processo de tratamento de compostos recalcitrantes especialmente no caso de corantes têxteis do tipo reativo.

Na sequência dos resultados obtidos, as sugestões de trabalho futuro, envolvem etapas como:

- Continuação do estudo com o catalisador  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$ , promovendo a sua utilização no tratamento de outros compostos recalcitrantes;
- Síntese do  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  por co-precipitação usando outras bases (por exemplo, MIPA ou DIPA) que possibilitarão a obtenção de partículas menores e com superparamagnetismo permitindo a recuperação magnética do catalisador.
- Avaliação da possível lixiviação de ferro do catalisador para a água durante o processo Fenton heterogêneo;
- Realização de testes em reator contínuo com o sistema foto-Fenton, tirando partido do  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  ser semiconductor com hiato de banda entre 2,1 e 2,8 eV.
- Aplicação do processo Fenton ou foto-Fenton heterogêneo com  $\text{Bi}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{FeO}_3$  no tratamento de um efluente têxtil real.

## **5. Bibliografia**

---

## 5. BIBLIOGRAFIA

- Almeida, E.; Assalin, M. R.; Rosa, M. A. (2004). Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio, *Química Nova*, **27**, 818-824.
- Araujo, F.V.F. (2008). Estudo do processo de Fenton heterogêneo utilizando hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. Tese de doutoramento. UFRJ.
- Azevedo, D.G.R. (2009). A necessidade da racionalização/otimização do consumo de água na construção – caso de estudo. Dissertação de mestrado. UTAD.
- Barone, A. (1992). Principles and applications of superconducting quantum interference devices, *Word Scientific Publishing*, London.
- Beleza, J.M.B.B. (2005). Simulação das concentrações de cloro residual e tri-halometanos em redes de distribuição de águas para consumo humano. Dissertação de mestrado. FEUP.
- Brown, J.E. (2011). *Nutricion Now*, 6<sup>th</sup> Edition, Wadsworth, Cengage Learning, USA.
- Burbano, A.A.; Dionysion, D.D.; Suidan, M.T.; Richardson, T. L. (2005). Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent, *Water Research*, **39**, 107-118.
- Carneiro, C.S.F. (2007). O ciclo urbano da água – uma abordagem pedagógica, Dissertação de mestrado. UTAD.
- Carson, R. (1962). *Silent Spring, a mariner book*, Houghton Mifflin Company, New York.
- Carvalho, T.M.T. (2007). Síntese e caracterização de perovskites do sistema  $\text{BiFeO}_3$ . Dissertação de mestrado. UTAD.
- Carvalho, T.T.; Fernandes, J.R.A.; Perez de la Cruz, J.; Vidal, J.V.; Sodolev, N.A.; Figueiras, F.; Das, S.; Amaral, V.S.; Almeida, A.; Agostinho Moreira, J.; Tavares, P.B. (2013). Room temperature structure and multiferroic properties in  $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{FeO}_3$  ceramic, *Journal of Alloys and Compounds*, **554**, 97-103.

- Catrinescu, C.; Teodosiu, C.; Miehe-Brendlé, J.; Le Dred, R. (2003). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite, *Water Research*, **37**, 1154-1160.
- Dezotti, M. (2008). Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos, **V.5. e-papers**, Série escola piloto em Engenharia Química - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- Jequier, E.; Constant, F. (2010). Water as an essential nutrient: the physiological basis of hydration, *European Journal of Clinical Nutrition*, **64**, 115-123.
- Faria, P.C.C. (2003). Descoloração de efluentes por ozonização na presença de carvão ativado. Dissertação de mestrado. FEUP.
- Flores, Y.; Flores, R.; Gallegos, A.A. (2008). Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system *Reactive Black 5*/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **281**, 184-191.
- Franco, J.H.R. (2008). Homogeneous and heterogeneous oxidation of the azo dye orange II with Fenton's Reagent. Tese de doutoramento. FEUP.
- Gava, A.J.; Silva, C.A.B; Frias, J.R.G. (2008). Tecnologia de Alimentos: Princípios e aplicações, *Nobel*, 43-45.
- Gomes, L.M. (2009). Estudo da otimização do processo Fenton para o descoramento de corantes azo. Dissertação de mestrado. USP. Brasil.
- Hameed, B.H.; Hassan, H. (2011) Decolorization of *Acid Red 1* by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe-ball clay catalyst, *International Conference on Environmental Science and Engineering*, **8**, 232- 236.
- Hassemer, M.E.N. (2006). Oxidação fotoquímica - UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. Tese de doutoramento, UFSC. Florianópolis.
- Heller, L.; Pádua, V.L. (2006). Abastecimento de água para consumo humano, *Editora UFMG*, Belo Horizonte, 224-228.
- Hijosa-Valsero, M.; Matamoros, V.; Matin-Villacorta, J.; Bécares, E.; Bayona, J.M. (2010). Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities, *Water Research*, **44**, 1429-1439.
- INAG: Instituto Nacional da Água (2004). A água, a Terra e o Homem: ciclo da água.

- Knapp, J.S.; Bromley-Challoner, K.C.A. (2003). Recalcitrant organic compounds. Duncan Mara and Nigel Horan (Eds.). The handbook of water and wastewater microbiology, *Academic Press*, 559-595. London.
- Kot-Wasik, A.; Debska, J.; Namiesnik, J. (2007). Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. *Trends in Analytical Chemistry*, **26**, 6, 567-568.
- Kunz, A.; Peralta-Zamora, P. (2002) Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Química Nova*, **25**, 78-82.
- Kwan, W.P.; Voelker, B.M.M. (2002). Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite, *Environmental Science Technology*, **36**, 1467-1476.
- Lee, C.O. (2010). Ozone and biofiltration as an alternative to reverse osmosis for removing PPCPs and EDCs from wastewater. Tese de doutoramento. University of New Mexico, EUA.
- Lima de Souza, C.R.L., Peralta-Zamora, P. (2005). Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogénio, *Química Nova*, **28**, 226-228.
- Lin, S.H.; Lo, C.C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, **31**, 2050-2056.
- Liu, X.; Qiu, M.; Huang, C. (2011). Degradation of the *Reactive Black 5* by Fenton and Fenton-like system, *Procedia Engineering*, **15**, 4835-4840.
- Lucas, M. (2005). Degradação do corante têxtil *Reactive Black 5* por Processos de Oxidação Avançados e pela levedura *Candida oleophila*. Dissertação de mestrado, UTAD.
- Machado, L.L. (2007). Utilização de compósito carvão/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis. Pós graduação em Ciências Químicas. UFS. Santa Catarina.
- Martins, N.M. (2005). A microscopia eletrônica de varrimento na caracterização de materiais. Estágio de licenciatura, UM/UTAD.
- Metcalf & Eddy. (2003). Wastewater Engineering: treatment, disposal and reuse. *McGraw-Hill*, 4<sup>th</sup> Ed., New York.

- Naves, F., Firmino, T. (2009). Portugal a Quente e Frio, *Publicações Dom Quixote*, Lisboa.
- Nogueira, M.R.C. (2010). Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês. Programa de pós graduação, UFSC. Santa Catarina.
- ONU (2012). Conferências das Nações Unidas sobre desenvolvimento sustentável, Rio+ 20, Rio de Janeiro, Brasil.
- Pereira, R.S. (2004). Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. *Revista Electrónica de Recursos Hídricos*, **1**, 20-36.
- Pereira, C.; Fernandes, A.M.; Rocha, M.; Mendes, R.; Fernandéz-García, M.P.; Guedes, A.; Tavares, P.B.; Grenèche, J.M.; Araújo, J.; Freire, C. (2012). Superparamagnetic  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles: tuning the particle size and magnetic properties through a novel one-step coprecipitation route. *Chemistry of Materials*, **24**, 1496-1504.
- Peres, J.A.; Lucas, M.S. (2011). Processos de Oxidação Avançados: fundamentos teóricos e aplicações no tratamento de águas e efluentes, *Série didática*, UTAD.
- Pignatello, J.J. (1992). Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$ - catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, **26** (5), 944-951.
- PNUEA - Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água (2012). Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território, Governo de Portugal.
- Relatório do desenvolvimento humano (2006). Água para lá da escassez: poder, pobreza e crise mundial da água. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD). 77-81. EUA.
- Ribeiro A.T.A. (2010). Aplicação da *Moringa oleifera* no tratamento de água para consumo humano – Remoção de poluentes por coagulação/floculação. Dissertação de mestrado. FEUP.
- Sid, J.F.L.S. (2011). Contribuição para o estudo de sistemas de tratamento de água para o abastecimento associados à remoção de compostos farmacêuticos. Dissertação de mestrado. Universidade Nova de Lisboa.



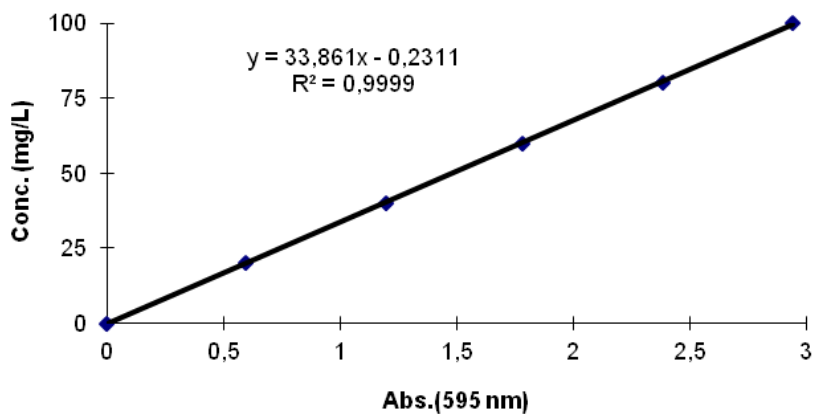
- Silva, A. (2010). Desenvolvimento de novas metodologias analíticas para monitorização de PPCPs em matrizes reais. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.
- Spongber, A.L.; Witter, J.D. (2008). Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio, *Science of the Total Environment*, **397**, 148-157.
- Teel, A.L.; Warberg, C.R.; Atkinson, D.A.; Watts, R.J. (2001). Comparison of mineral and soluble iron Fenton catalysts for the treatment of trichloroethylene, *Water Research*, **35**, 977-984.
- Tundisi, J.G. (2009). Água e saúde humana. *Revista Internacional em Língua Portuguesa - A gestão da água e dos recursos hídricos, III Série*, **22**.
- van der Zee, F.P.; Villaverde, S.(2005). Combined anaerobic-aerobic treatment of azo-dyes. A short review of bioreactor studies, *Water Research*, **39**, 1425-1440.

## **Webgrafia**

- <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:PT:pdf>
- <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:327:0001:0072:PT:pdf>
- <http://www.waterfootprint.org/?page=files/productgallery>
- <http://planetasustentavel.abril.com.br/infograficos/popup.shtml?file=/download/stand2-painel4-agua-virtual.pdf>
- <http://www.dgs.pt/?cn=5518554061236154AAAAAAAAA>
- <http://www.ecodesenvolvimento.org/posts/2012/fevereiro/alguns-alimentos-podem-ajudar-a-substituir-copos>.

## ANEXOS

- Reta padrão da concentração de corante *Reactive Black 5*



- Reta padrão da concentração de peróxido de hidrogénio

