

MESTRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2021/2022

**FOTO-FENTON A PH NEUTRO USANDO UM FOTO-REATOR DE MEMBRANA
TUBULAR PARA DOSAGEM RADIAL DE Fe (II): AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO
DE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE EM ÁGUAS RESIDUAIS**

CARLA DE SOUSA SANTOS

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri:

Adrián Manuel Tavares da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Orientador Académico:

Vítor Jorge Pais Vilar, Investigador Principal no Laboratório Associado LSRE-LCM

Co-orientador:

Ana Isabel de Emílio Gomes, Investigadora de Pós-Doutoramento no LEPABE

janeiro de 2022

AGRADECIMENTOS

A minha sincera gratidão ao Doutor Vítor Vilar, pela oportunidade de desenvolver a presente dissertação com a sua equipa, por todo o apoio e por me encorajar a ultrapassar todos os desafios que me são propostos. Não menos importante, gostaria de agradecer à minha co-orientadora, Doutora Ana Isabel Gomes, por todo o apoio e orientação ao longo dos últimos meses. O meu muito obrigada por toda a ajuda nos momentos de maior aflição e ansiedade, pelo aconselhamento e paciência fornecidos sempre que precisava e pela motivação sempre que ela me faltava. Sem a vossa sabedoria e cooperação, os meus objetivos dificilmente seriam alcançados.

O meu muito obrigada aos meus colegas do Laboratório Associado LSRE-LCM (Laboratório E404 e ETAR) por me terem integrado tão bem e por toda a motivação e ajuda fornecida ao longo desta minha caminhada. Um agradecimento especial ao Lúcio por todo o conhecimento que me transmitiu.

A minha eterna gratidão ao meu querido Fábio, por toda a paciência, tolerância e amor. Por último, mas não menos importante, o meu agradecimento aos meus pais e irmã, o meu porto de abrigo. Não consigo expressar em meras palavras o apoio que me deram. Sem vocês, nada disto seria possível.

Avô, conseguimos!

Este trabalho foi financiado por: i) LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/50020/2020 e UIDP/50020/2020 (LSRE-LCM), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC) e ii) Projeto NOR-WATER financiado pelo programa de cooperação INTERREG VA Espanha-Portugal, Programa de Cooperação Transfronteiriça Norte Portugal/Galiza Espanha (POCTEP).

A todos,
Muito obrigada!



RESUMO

Nos últimos anos, a presença de poluentes que apresentam elevada resistência à degradação e toxicidade nas diferentes matrizes ambientais, conhecidos por Contaminantes de Preocupação Emergente, CPE, tem suscitado inquietação na comunidade científica devido aos riscos que estas substâncias podem representar para o ambiente assim como para a saúde humana. As Estações de Tratamento de Água Residual, ETAR, são consideradas uma das principais fontes antropogênicas de CPE para as matrizes aquáticas, uma vez que os sistemas convencionais de tratamento secundário e terciário são ineficientes na completa degradação de um grande número desses compostos. Assim, torna-se fundamental desenvolver novas tecnologias ou atualizar as já existentes, com processos de tratamento avançados que permitam que os contaminantes sejam degradados antes da sua descarga para o meio ambiente.

A presente dissertação propõe testar um inovador foto-reator de membrana tubular, FrMT, à escala laboratorial, para promover o processo de foto-Fenton em condições de pH neutro para remover CPE presentes em efluentes após o tratamento secundário. Neste sistema, a água contaminada e o oxidante (peróxido de hidrogénio, H_2O_2 , ou, alternativamente, o persulfato, $S_2O_8^{2-}$) fluem continuamente no foto-reator tubular, onde ocorre uma “titulação” de fluxo contínuo de baixas doses de catalisador (Fe^{2+}) por adição radial de uma solução ácida de catalisador que é permeado através dos poros de uma membrana cerâmica de ultrafiltração. Esta investigação foi desenvolvida no âmbito do projeto NOR-WATER, em parceria com o Instituto de Investigação em Análises Químicas e Biológicas (IAQBUS), da Universidade de Santiago de Compostela em Espanha, responsável pela quantificação dos CPE avaliados neste estudo. O desempenho do foto-tratamento foi avaliado em água desmineralizada e água residual após tratamento secundário, ambas fortificadas com 19 CPE ($10 \mu g L^{-1}$ de cada composto), selecionados no projeto NOR-WATER, e considerando a concentração e tipo de oxidante, a concentração do catalisador, o pH do efluente, e o tempo de residência, TR.

Nos foto-tratamentos aplicados em água desmineralizada (valor médio do pH inicial = $6,6 \pm 0,2$), operados em modo contínuo ($Q_A = 30 L h^{-1}$, correspondendo a um TR de 6,1 s), o processo foto-Fenton-like ($UVC = 1,7 \pm 0,1 J s^{-1}$; $2 mg Fe^{2+} L^{-1}$; $0,3 mM$ de $S_2O_8^{2-}$) apresenta as melhores eficiências de degradação com a total oxidação de 13 dos 19 CPE, em 65% para o PFOA (composto perfluorado de cadeia curta) e $\approx 70\%$ para a melamina. Quando aplicada uma água residual recolhida de uma ETAR após o tratamento secundário (valor médio do pH inicial $7,72 \pm 0,04$), mesmo com o aumento

da dose de catalisador (5 mg Fe²⁺ L⁻¹) e oxidante (1,2 mM), foram obtidas eficiências de degradação consideravelmente inferiores, relacionadas com a presença de espécies orgânicas e inorgânicas (que atuam como filtros à radiação UV e competem pelos radicais oxidativos) e de fosfatos (responsáveis pela precipitação de iões ferrosos). O aumento do TR em 12 vezes, de 6,1 para 72,3 s, permitiu aumentar os níveis de degradação, com o processo foto-Fenton a registar degradações >60% para 7 dos 19 CPE e >70% para 5 dos 19 CPE. Nestas condições, o processo foto-Fenton-*like* obteve resultados mais promissores, com oxidações >60% para 10 dos 19 CPE e >70% para 7 dos 19 CPE. A sacarina e três dos compostos perfluorados de cadeia curta estudados (TFMS, PFBS e PFBA) revelaram-se extremamente resistentes a todas as condições testadas. Em contrapartida, as hormonas E2 e EE2 assim como o anti-inflamatório DCF foram os contaminantes mais facilmente removidos na generalidade dos foto-tratamentos.

Palavras-chave: Contaminantes de preocupação emergente; Foto-Fenton; Foto-Fenton-*like*; Foto reator de membrana tubular; Processos de oxidação avançada

ABSTRACT

In recent years, the presence of pollutants that show high resistance to degradation and toxicity in different environmental matrices, known as Contaminants of Emerging Concern, CECs, has raised concern and apprehension by the scientific community due to the risks that these substances can pose to the environment as well as to human health. Wastewater treatment plants, WWTP, are considered the main anthropogenic CECs source for aquatic matrices, since conventional secondary and tertiary treatment systems are inefficient in the complete degradation of a large number of these compounds. Thus, it becomes essential to develop new technologies or upgrade existing ones, with advanced treatment processes that allow contaminants to be degraded before its discharge into the environment.

The present dissertation proposes to test an innovative tubular membrane photoreactor, TmPR, on a laboratory scale, to promote the photo-Fenton process under neutral pH conditions to remove CECs present in effluents after secondary treatment. In this system, contaminated water and oxidant (hydrogen peroxide, H_2O_2 , or, alternatively, persulfate, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) flow continuously in the tubular photoreactor, where a continuous-flow "titration" of low doses of catalyst (Fe^{2+}) occurs by radial addition of an acidic catalyst solution which is permeated through the pores of a ceramic ultrafiltration membrane. This research was developed in the framework of the NOR-WATER project, in partnership with the Institute for Research in Chemical and Biological Analysis (IAQBUS), of the University of Santiago de Compostela in Spain, responsible for the quantification of CECs. The photo-treatment performance was evaluated in demineralized water and secondary wastewater, both fortified with 19 CECs ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ of each contaminant), selected under the NOR-WATER project, and considering the concentration and type of oxidant, the catalyst concentration, effluent pH, and residence time, RT.

In photo-treatments applied in demineralized water (average initial pH value = 6.6 ± 0.2), operated in continuous mode ($Q_A = 30 \text{ L h}^{-1}$, corresponding to a RT of 6.1 s), the photo-Fenton-like ($\text{UVC} = 1.7 \pm 0.1 \text{ J s}^{-1}$; $2 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$; $0.3 \text{ mM S}_2\text{O}_8^{2-}$) shows the best degradation efficiencies with the total oxidation of 13 of the 19 CECs, by 65% for PFOA (short-chain perfluorinated compound) and $\approx 70\%$ for melamine. When applied a wastewater collected from a WWTP after secondary treatment (average initial pH value 7.72 ± 0.04), even with an increase in the dose of catalyst ($5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$) and oxidant (1.2 mM), considerably lower degradation efficiencies were obtained, related to the presence of organic and inorganic species (which act as UV radiation filters and compete for

oxidative radicals) and phosphates (responsible for the precipitation of ferrous ions). The 12-fold increase in RT, from 6.1 to 72.3 s, allowed for an increase in degradation levels, with the photo-Fenton process recording degradations >60% for 7 of the 19 CECs and >70% for 5 of the 19 CECs. Under these conditions, the photo-Fenton-like process obtained more promising results, with oxidations >60% for 10 of the 19 CECs and >70% for 7 of the 19 CECs. Saccharin and three of the short-chain perfluorinated compounds studied (TFMS, PFBS and PFBA) proved to be extremely resistant to all conditions tested. On the other hand, the hormones E2 and EE2 as well as the anti-inflammatory DCF were the most easily removed contaminants for the majority of the photo-treatments.

Keywords: Contaminants of emerging concern; Photo-Fenton; Photo-Fenton-like; Tubular membrane photo-reactor; Advanced oxidation processes

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento e motivação	2
1.2 Objetivos	3
1.3 Estrutura da tese	3
2. CONTEXTO E ESTADO DA ARTE.....	5
2.1 Contaminantes de preocupação emergente	6
2.1.1 Enquadramento legal.....	7
2.2 Processos de Oxidação Avançada.....	8
2.3 Foto-Fenton.....	11
2.3.1 Variáveis que influenciam o processo foto-Fenton	13
2.3.2 Foto-Fenton homogéneo e heterogéneo	15
2.3.3 Foto-Fenton- <i>like</i> com persulfato	16
2.3.4 Efeito da composição de matrizes reais	17
2.3.5 Vantagens e limitações do processo foto-Fenton	19
2.4 Foto-Fenton a pH neutro.....	20
2.4.1 Estratégias para operar o foto-Fenton a pH neutro	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Reagentes químicos	31
3.2 Preparação de soluções	31
3.3 Determinações analíticas	34
3.4 Amostra de água residual de uma ETAR	35
3.5 Configuração experimental do foto-reator de membrana tubular.....	36
3.6 Procedimento experimental.....	38
3.6.1 Testes de permeação do catalisador	39
3.6.2 Ensaio de oxidação dos CPE	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42

4.1	Testes de permeação da solução de Fe²⁺	43
4.2	Oxidação dos CPE	43
4.2.1	Água Desmineralizada	45
4.2.2	Água Residual	50
4.2.3	Efeito do tempo de residência	53
4.3	Comparação com a literatura	54
5.	CONCLUSÕES	57
6.	LIMITAÇÕES E TRABALHOS FUTUROS	59
7.	BIBLIOGRAFIA	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fontes e dispersão de CPE no ambiente.	7
Figura 2 - Mecanismo de reação do processo foto-Fenton.....	12
Figura 3 - Diagrama de especiação do Fe^{3+} em água em função do pH, a 25 °C com força iônica de 0,2 M, obtido através do <i>software</i> MINEQL ⁺	13
Figura 4 - Esquema do processo foto-Fenton homogêneo (adaptado de O’Dowd e Pillai (2020)). .	15
Figura 5 - Esquema do processo foto-Fenton heterogêneo (adaptado de O’Dowd e Pillai (2020)).	16
Figura 6 - Representação esquemática dos efeitos inibidores e impulsionadores no processo foto-Fenton e foto-Fenton- <i>like</i> , promovidos pelos componentes presentes nas águas residuais (adaptado de Lado Ribeiro et al. (2019)).....	19
Figura 7 - Número de documentos publicados com os termos " <i>photo-Fenton at neutral pH wastewater treatment</i> " no período de 2005-2021. Resultados extraídos da base de dados da plataforma Scopus (http://www.scopus.com/) em dezembro de 2021.	20
Figura 8 - Representação esquemática do foto-reator de membrana tubular, FrMT.	29
Figura 9 - Fotografia do foto-reator de membrana tubular.	36
Figura 10 - Representação esquemática da montagem da instalação experimental.	38
Figura 11 - Perfil de concentração do Fe^{2+} e Fe_{DT} à saída do reator na ausência de CPE, luz e oxidante, $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{stock}} = 1700 \text{ mg L}^{-1}$, $Q_A = 30 \text{ L h}^{-1}$, $\text{TR} = 6,1 \text{ s}$ para diferentes dosagens de adição radial do Fe^{2+} (mL min^{-1} ; mg L^{-1}): 0,294; 1 (■, □), 0,588; 2 (●, ○) e 1,471; 5 (▲, △). Linhas a tracejado: valores teóricos da $[\text{Fe}^{2+}]$	43
Figura 12 - Eficiências de remoção (%) obtidas para os 19 CPE ($[\text{CPE}]_{\text{inicial}} = 10 \mu\text{g L}^{-1}$ cada) em água desmineralizada, em condições de pH neutro, para avaliação do efeito da dose de catalisador ($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}}$) e oxidante ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}}$): (—) ensaio #1 - $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}} = 0,3 \text{ mM}$; (—) ensaio #2 - $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}} = 1 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}} = 0,3 \text{ mM}$; (—) ensaio #3 - $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}} = 0,3 \text{ mM}$; (—) ensaio #4 - $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}} = 0,6 \text{ mM}$ (Condições operacionais: $\text{UVC} = 1,7 \text{ J s}^{-1}$; $\text{TR} = 6,1 \text{ s}$; mais detalhes consultar as tabelas 12 e 13).	45
Figura 13 - Eficiências de remoção (%) obtidas para os 19 CPE ($[\text{CPE}]_{\text{inicial}} = 10 \mu\text{g L}^{-1}$ cada) em água desmineralizada, após processo de foto-Fenton, para avaliação do efeito da concentração da solução <i>stock</i> de catalisador: (—) $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{stock}} = 1700 \text{ mg L}^{-1}$; (—) $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{stock}} = 500 \text{ mg L}^{-1}$; e do pH do efluente: (—) água desmineralizada acidificada a pH 3,0. (Condições operacionais: $\text{UVC} = 1,7 \text{ J s}^{-1}$;	

[Fe ²⁺] _{ZRA} = 2 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,3 mM (= 10 mg L ⁻¹); TR = 6,1 s; mais detalhes consultar as tabelas 12 e 13).	47
Figura 14 - Eficiências de remoção (%) obtidas para os 19 CPE ([CPE] _{inicial} = 10 µg L ⁻¹ cada) em água desmineralizada, nos ensaios (—) #7 - [S ₂ O ₈ ²⁻] _{ZRA} = 0,3 mM; (—) #8 - [Fe ²⁺] _{ZRA} = 2 mg L ⁻¹ ; [S ₂ O ₈ ²⁻] _{ZRA} = 0,3 mM e (—) #9 - [Fe ²⁺] _{ZRA} = 2 mg L ⁻¹ ; [S ₂ O ₈ ²⁻] _{ZRA} = 0,6 mM. (Condições operacionais: UVC = 1,7 J s ⁻¹ ; TR = 6,1 s; mais detalhes consultar as tabelas 12 e 13).	48
Figura 15 - Eficiências de remoção (%) obtidas para os 19 CPE ([CPE] _{inicial} = 10 µg L ⁻¹ cada) em água desmineralizada, nos ensaios (- - -) #3 – foto-Fenton a pH neutro; (- - -) #6 – foto-Fenton a pH 3; (—) #8 – foto-Fenton-like a pH neutro. (Condições operacionais: UVC = 1,7 J s ⁻¹ ; TR = 6,1 s; [oxidante] _{ZRA} = 0,3 mM; [Fe ²⁺] _{ZRA} = 2 mg L ⁻¹ ; mais detalhes consultar as tabelas 12 e 13).	49
Figura 16 - Eficiências de remoção (%) obtidas para os 19 CPE ([CPE] _{inicial} = 10 µg L ⁻¹ cada) em água residual, em condições de pH neutro, para os tratamentos com foto-Fenton e foto-Fenton-like : (—) ensaio #10 – foto-Fenton e (—) ensaio #13 – foto-Fenton-like (Condições operacionais: UVC = 1,7 J s ⁻¹ ; TR = 6,1 s; [oxidante] _{ZRA} = 0,3 mM; [Fe ²⁺] _{ZRA} = 2 mg L ⁻¹ ; mais detalhes consultar as tabelas 12 e 13).	50
Figura 17 - Fotografias da membrana após o (a) ensaio #10 – foto-Fenton e (b) ensaio #13 – foto-Fenton-like (Condições operacionais detalhadas nas tabelas 12 e 13).	53
Figura 18 - Eficiências de remoção (%) obtidas para os 19 CPE ([CPE] _{inicial} = 10 µg L ⁻¹ cada) em água residual, após tratamento pelo a) processo foto-Fenton (ensaios #10 a 12) e b) processo foto-Fenton-like (ensaios #13 a 15), para avaliação do TR (—) 6,1 s, (—) 36,6 s e (—) 73,2 s. (Condições operacionais: [Fe ²⁺] _{ZRA} = 5 mg L ⁻¹ ; [oxidante] _{ZRA} = 1,2 mM; mais detalhes consultar as tabelas 12 e 13).	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais processos de oxidação avançada.	10
Tabela 2 - Vantagens e limitações dos principais POA aplicados para degradar CPE.....	11
Tabela 3 - Foto-Fenton homogêneo e heterogêneo.	16
Tabela 4 - Estudos reportados na literatura sobre o processo foto-Fenton a pH neutro através da adição de produtos químicos para degradar CPE.....	22
Tabela 5 - Estudos reportados na literatura sobre o processo foto-Fenton a pH neutro utilizando materiais sólidos ricos em ferro para degradar CPE.....	25
Tabela 6 - Estudos reportados na literatura sobre o processo foto-Fenton a pH neutro usando a adição contínua ou intermitente de ferro para degradar CPE.	27
Tabela 7 - Lista dos contaminantes de preocupação emergente selecionados.....	32
Tabela 8 - Propriedades físico-químicas das substâncias químicas aplicadas.....	33
Tabela 9 - Métodos analíticos aplicados.....	34
Tabela 10 - Características físico-químicas da água residual.	35
Tabela 11 - Elementos e respectivas dimensões do foto-reator de membrana tubular.....	37
Tabela 12 - Condições experimentais aplicadas nos ensaios de foto-Fenton e foto-Fenton- <i>like</i>	41
Tabela 13 - Condições experimentais aplicadas nos ensaios e respectivos parâmetros avaliados....	44
Tabela 14 - Comparação dos resultados obtidos com estudos encontrados na literatura.....	56

ABREVIATURAS

ACRÓNIMOS

CID	Carbono inorgânico dissolvido
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CPC	Coletores parabólicos compostos
CPF	Compostos perfluorados de cadeia curta
CPE	Contaminantes de preocupação emergente
CQO	Carência química de oxigênio
CTD	Carbono total dissolvido
DQA	Diretiva quadro da água
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
Fe_{DT}	Ferro dissolvido total
FrMT	Foto-reator de membrana tubular
MON	Matéria orgânica natural
NQA	Normas de qualidade ambiental
POA	Processos de oxidação avançada
RPR	Reatores do tipo <i>Raceway pond</i>
SST	Sólidos suspensos totais
TR	Tempo de residência
UE	União Europeia
UV	Radiação ultravioleta
Vis	Radiação visível
ZRA	Zona de reação anular

ESPÉCIES QUÍMICAS

Cl⁻	Cloretos
CO₂	Dióxido de carbono
CO₃^{•-}	Radical carbonato
CO₃²⁻	Carbonatos
EDDS	Ácido etilenodiaminodissucínico
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
Fe(OH)₂	Hidróxido de ferro (II)
Fe(OH)₃	Hidróxido de ferro (III)
FePO₄	Fosfato de ferro (III)
FeSO₄·7H₂O	Sulfato de ferro (II) heptahidratado

Fe^{2+}	lão ferroso
Fe^{3+}	lão férrico
H_2O	Água
H_2O_2	Peróxido de hidrogénio
HCO_3^-	lão bicarbonato
HO^\bullet	Radical hidroxilo
MnFe_2O_4	Ferrites de manganês
O_2	Oxigénio
O_3	Ozono
PO_4^{3-}	Fosfatos
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	Persulfato
$\text{SO}_4^{\bullet-}$	Radical sulfato
TiO_2	Dióxido de titânio
ZnO	Óxido de zinco

VARIÁVEIS

E^0	Potencial de oxidação-redução	V
h	Constante de Planck	J s
Q_A	Caudal de alimentação	L h^{-1}
Q_R	Caudal de recirculação	L h^{-1}
ν	Frequência	s^{-1}
$k_{\text{HO}^\bullet, \text{Cl}^-}$	Constante cinética da reação do radical HO^\bullet com o ião Cl^-	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{Cl}^-}$	Constante cinética da reação do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ com o ião Cl^-	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{HO}^\bullet, \text{HCO}_3^-}$	Constante cinética da reação do radical HO^\bullet com o ião HCO_3^-	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{HCO}_3^-}$	Constante cinética da reação do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ com o ião HCO_3^-	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{HO}^\bullet, \text{CO}_3^{2-}}$	Constante cinética da reação do radical HO^\bullet com o ião CO_3^{2-}	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{CO}_3^{2-}}$	Constante cinética da reação do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ com o ião CO_3^{2-}	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{HO}^\bullet, \text{MON}}$	Constante cinética da reação do radical HO^\bullet com a MON	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{MON}}$	Constante cinética da reação do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ com a MON	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\varphi_{\text{HO}^\bullet}$	Rendimento quântico de formação de radicais HO^\bullet	

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo é abordada a motivação do tema da presente investigação, a importância das matrizes aquáticas e os desafios decorrentes da contaminação deste meio. Também é exposto o projeto no qual esta dissertação se baseia assim como os seus objetivos e conteúdo.

1.1 Enquadramento e motivação

A água é um elemento essencial para a sobrevivência dos seres vivos (Barbosa et al. 2016). Com o rápido crescimento da população mundial, da urbanização e das alterações climáticas, a falta do recurso, já chamado de "ouro azul", tornou-se um desafio em todo o mundo (Gorito et al. 2017, Kehrein et al. 2021).

Nos últimos anos, a deteção frequente de poluentes emergentes nos diferentes compartimentos ambientais, e em particular nos meios aquáticos, tem suscitado uma crescente preocupação devido ao potencial danoso que estas substâncias podem apresentar para o meio ambiente assim como para a saúde humana (Sauve e Desrosiers 2014, Starling et al. 2019, Cartaxo et al. 2020). Estes compostos, designados por Contaminantes de Preocupação Emergente, CPE, do inglês *Contaminants of Emerging Concern*, CECs, apresentam elevada resistência à degradação, levando à sua acumulação no meio ambiente (Rai e Shrivastav 2022).

Os sistemas convencionais de tratamento secundário, como o processo de lamas ativadas, e terciário, normalmente a filtração e a desinfecção, são ineficazes na remoção completa dos CPE pelo que as Estações de Tratamento de Águas Residuais, ETAR, são consideradas as principais fontes antropogénicas destes poluentes nas matrizes aquáticas (Rizzo et al. 2019). Outras tecnologias já consolidadas como a ozonização, adsorção com carbono ativado e o processo de filtração de membranas, embora tenham evidenciado um desempenho satisfatório no que concerne à remoção dos CPE das ETAR, apresentam algumas limitações nomeadamente ao nível da toxicidade dos subprodutos gerados, baixa afinidade para alguns compostos e geração de concentrados, respetivamente (Rizzo et al. 2019). Torna-se assim fundamental desenvolver uma abordagem de tratamento multi-barreiras, incorporando tecnologias avançadas de tratamento, para promover a remoção dos CPE dos efluentes antes da sua descarga no meio hídrico (Ribeiro et al. 2015).

De forma a contribuir para um incremento da qualidade das águas e potenciar a implementação da Diretiva Quadro da Água, DQA, no âmbito transfronteiriço, surgiu o projeto NOR-WATER "Poluentes emergentes nas águas da Galiza - Norte de Portugal: novas ferramentas para a gestão de risco". Este projeto é coordenado pelo Centro de Investigação Marinha e Ambiental (CIIMAR) da Universidade do Porto e cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional FEDER através do programa INTERREG V-A Espanha – Portugal (POCTEP), e pretende efetuar uma caracterização detalhada dos principais poluentes emergentes e respetivas fontes nas bacias do Norte de Portugal e da Galiza. O projeto procura também elaborar, desenvolver e implementar tecnologias que permitam mitigar a ocorrência de poluentes emergentes nas descargas de águas

residuais urbanas nas massas de água em estudo, principalmente para CPE que apresentam um maior potencial para provocar danos nos ecossistemas. A Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) é a entidade responsável por esta vertente do projeto e na qual a presente dissertação foi desenvolvida. Os CPE selecionados no âmbito do NOR-WATER abrangem diferentes categorias, nomeadamente, compostos farmacêuticos, hormonas, herbicidas, repelentes de insetos, retardantes de chama, adoçantes e compostos perfluorados de cadeia curta. Estes compostos foram selecionados com base na sua ocorrência no ciclo da água da região do Norte de Portugal e Galiza, persistência durante o tratamento, bioacumulação e toxicidade para a saúde e ambiente.

1.2 Objetivos

A presente dissertação centra-se na aplicação do processo de foto-Fenton a pH neutro, para promover a remoção de 19 CPE de água residual após tratamento secundário, e selecionados no âmbito do projeto NOR-WATER. Um foto-reator de membrana tubular, FrMT, que permite a dosagem radial de ferro (II), Fe^{2+} , ao longo de todo o comprimento do reator, foi usado para promover as reações de foto-oxidação. O FrMT promove um doseamento homogéneo e uniforme da solução catalítica devido ao número, praticamente ilimitado, de pontos de dosagem de Fe^{2+} ao longo da membrana. A dosagem contínua de pequenas doses de Fe^{2+} ao efluente a tratar, sem qualquer acidificação prévia, permite minimizar, em alguma extensão, a precipitação do catalisador.

1.3 Estrutura da tese

A presente dissertação está organizada em seis capítulos principais: Introdução, Contexto e Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Limitações e Trabalhos Futuros.

O Capítulo 1 aborda a presente secção introdutória onde é destacada a importância das matrizes aquáticas e a problemática da contaminação deste meio. É também exposto o projeto no qual esta dissertação se baseia assim como os seus objetivos e estrutura.

No Capítulo 2 é fornecida uma contextualização dos CPE, onde são abordados os principais danos que estas substâncias podem promover para o meio ambiente assim como para os seres humanos, sendo também abordado o enquadramento legal dos CPE nas águas residuais. Neste capítulo são igualmente realçados os Processos de Oxidação Avançada, POA, como forma de

degradar os contaminantes emergentes. São destacados os fundamentos do processo foto-Fenton, dando ênfase às metodologias vigentes para que este seja operado a pH neutro. Neste capítulo é também sumarizada uma revisão bibliográfica dos principais estudos efetuados nesta temática.

No Capítulo 3 estão evidenciados os contaminantes em estudo assim como as diferentes substâncias químicas e métodos analíticos aplicados ao longo do trabalho experimental. É também apresentada a instalação experimental e os procedimentos seguidos.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos ao longo do trabalho experimental. A influência do pH da amostra, a dose de catalisador e de oxidante, a matriz da água e a influência do tempo de residência são parâmetros operacionais avaliados e discutidos neste capítulo.

O Capítulo 5 e 6 apresentam, respetivamente, um resumo das principais conclusões obtidas ao longo do desenvolvimento do presente estudo e as principais limitações encontradas assim como perspectivas e sugestões para trabalhos futuros.

2. CONTEXTO E ESTADO DA ARTE

Este capítulo apresenta o enquadramento da problemática associada aos Contaminantes de Preocupação Emergente, destacando os seus riscos para o ambiente e para os seres humanos assim como o enquadramento legal no meio aquático e águas residuais. Adicionalmente, este capítulo fornece: i) uma visão geral dos Processos de Oxidação Avançada comumente aplicados na remoção de Contaminantes de Preocupação Emergente presentes nas águas residuais; ii) os fundamentos teóricos relativos ao processo foto-Fenton, dando ênfase às metodologias vigentes para que este seja operado a pH neutro; e iii) uma revisão bibliográfica com os principais estudos efetuados nesta temática.

2.1 Contaminantes de preocupação emergente

Os contaminantes de preocupação emergente comumente presentes nos efluentes domésticos e nos sistemas aquáticos agrupam-se em três amplas e crescentes categorias, nomeadamente, i) produtos de higiene pessoal, ii) compostos farmacêuticos, como os antibióticos e analgésicos, e iii) compostos disruptores endócrinos, podendo este grupo ser fracionado em hormonas naturais ou sintéticas (Shah et al. 2020). No entanto, os CPE não se limitam apenas às classes mencionadas anteriormente, sendo também especificados como poluentes emergentes uma panóplia de substâncias químicas como a cafeína, drogas ilegais e até mesmo nanomateriais (Shah et al. 2020).

As águas residuais urbanas constituem a principal fonte antropogénica de descarga de CPE no meio ambiente, devido à remoção incompleta de um número considerável desses compostos que ocorre nas ETAR (Barbosa et al. 2016, Krzeminski et al. 2019, Rizzo et al. 2019). Escorrências de agricultura e pecuária, lixiviados de aterros, efluentes industriais e hospitalares, constituem outras fontes de descarga de CPE nos ecossistemas aquáticos (Figura 1). O facto destes poluentes possuírem um carácter recalcitrante e de estarem presentes em muito baixas concentrações (ng L^{-1} a pg L^{-1}), comprometem a eficácia dos processos convencionais de tratamento de águas residuais urbanas (Pereira et al. 2015, Sousa et al. 2018, Starling et al. 2019, Deng et al. 2021). Uma vez descarregadas nas massas de água, as águas residuais indevidamente tratadas são diluídas, infiltradas em aquíferos ou transportadas para jusante, o que pode comprometer a qualidade e, conseqüentemente, a disponibilidade dos abastecimentos de água doce (WWAP 2017).

Devido à toxicidade dos CPE, sabe-se que estes podem alterar o metabolismo das comunidades animais, mesmo em baixas concentrações, sendo também responsáveis pela modificação do seu funcionamento metabólico podendo levar à inibição, interrupção ou mimetização das funções hormonais dos organismos vivos (Duarte 2019, Parida et al. 2021). Acrescenta-se ainda que os CPE afetam a cadeia trófica a todos os níveis através da bioacumulação e biomagnificação (López-Pacheco et al. 2019). Os CPE podem também ser responsáveis por causar efeitos adversos na saúde humana, nomeadamente, perturbações endócrinas, tal como o desequilíbrio nos sistemas hormonais, sistemas reprodutores masculino e feminino, sendo igualmente causadores de perturbações a nível metabólico, neurológico e imunológico (López-Pacheco et al. 2019). Adicionalmente, promovem o desenvolvimento de bactérias resistentes a antibióticos que minimizam o seu potencial efeito, assim como numa ampla gama de infeções com diversos sintomas (Rosal et al. 2010, Shah et al. 2020, Parida et al. 2021).

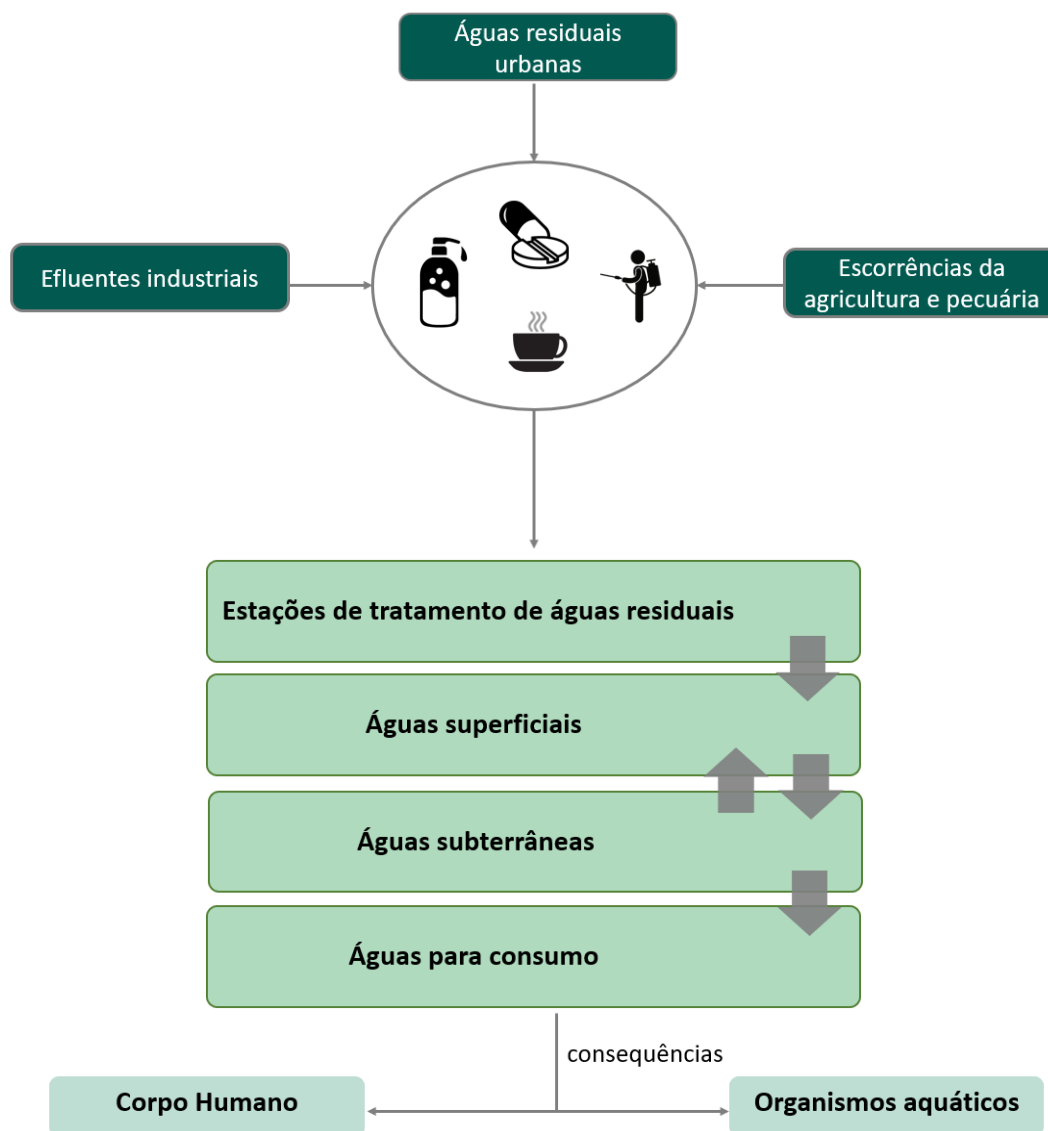


Figura 1 - Fontes e dispersão de CPE no ambiente.

2.1.1 Enquadramento legal

Atualmente, na União Europeia, UE, não há limites de descarga destes micropoluentes no meio ambiente uma vez que os CPE não são regulamentados pela legislação vigente. Não obstante, nos últimos anos e em consequência da crescente pressão para controlar a entrada destes compostos nos compartimentos ambientais, a UE tem vindo a publicar alguns regulamentos (Sousa et al. 2019).

A Diretiva 2000/60/CE (2000), conhecida como Diretiva Quadro da Água, DQA, estabeleceu um quadro para uma ação da UE no domínio da política da água, através de uma abordagem integrada e baseada no ecossistema, para a proteção, melhoria e utilização sustentável da água, com o objetivo de alcançar um bom estado ecológico e químico das águas superficiais. A Diretiva

2008/105/CE (2008) alterou a diretiva anteriormente descrita e estabeleceu uma lista de 33 substâncias/grupos de substâncias prioritárias assim como para outros 8 poluentes. Para estes, foram definidas normas de qualidade ambiental, NQA, tendo por base os seus efeitos nas matrizes aquáticas assim como na saúde humana, sendo manifestadas como uma média anual e/ou concentrações máximas admissíveis (Ribeiro et al. 2015). A Diretiva 2013/39/UE (2013), que revogou a Diretiva 2008/105/CE, pretende promover uma avaliação melhorada dos diversos compostos químicos encontrados nas águas superficiais e dos riscos que estes podem proporcionar. A diretiva supramencionada acolhe 45 substâncias/grupo de substâncias prioritárias que podem representar um risco significativo para o ambiente aquático (Barbosa et al. 2016).

A UE lançou em 2015, pela Decisão UE 2015/495 (2015) uma Lista de Observação (do inglês, *Watch-List*) que apresentava, para além das substâncias já incluídas na Diretiva 2013/39/UE, 10 substâncias ou grupos de substâncias de preocupação ambiental presente nas águas superficiais. Posteriormente, a 5 de junho de 2018, a Lista de Observação foi revista pela Decisão UE 2018/840 (2018), onde foram removidos cinco contaminantes da lista publicada anteriormente e incorporados três novos elementos, pelo que esta inclui oito substâncias ou grupos de substâncias. A Lista de Observação sofreu uma atualização através da Decisão UE 2020/1161 (2020) da Comissão de 4 de agosto de 2020, esta que contém três substâncias já presentes na lista anterior assim como diversas outras substâncias que foram introduzidas.

O primeiro regulamento que institui requisitos legais que impõe a remoção dos poluentes emergentes em águas residuais foi publicado pelo governo da Suíça em 2014 (Arzate et al. 2020). Neste está fixada a remoção de 80% para pelo menos 6 dos 12 compostos não facilmente biodegradáveis que compõem a *Swiss Watch-List* (Bourgin et al. 2018, Guillosoy et al. 2019).

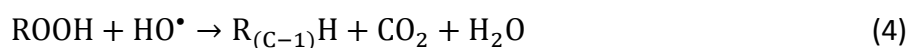
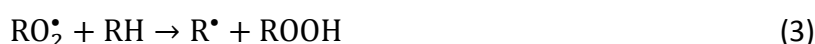
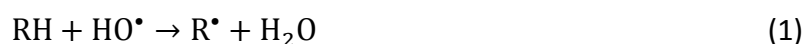
2.2 Processos de Oxidação Avançada

Os Processos de Oxidação Avançada, POA, do inglês, *Advanced Oxidation Processes*, AOPs, são considerados uma metodologia emergente e bastante eficaz para a degradação dos CPE sendo também eficientes na inativação de microrganismos (Fiorentino et al. 2015, Ganiyu et al. 2022). Estes processos envolvem a geração de espécies de oxigénio reativas, tais como os radicais hidroxilo, HO[•], que apresenta um elevado potencial de oxidação ($E^0=2,8$ V) (Gautam et al. 2019, Ganiyu et al. 2022). Os radicais HO[•], devido ao facto de não apresentarem seletividade, degradam qualquer tipo de molécula de forma indiscriminada, sendo capazes de levar à mineralização completa de compostos orgânicos recalcitrantes ou, pelo menos, conduzir à sua degradação parcial em

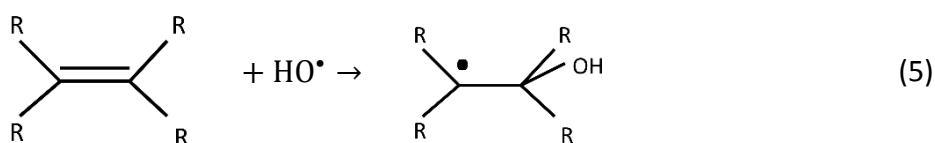
substâncias mais biodegradáveis (Ahile et al. 2020, Rekhate e Srivastava 2020, Ganiyu et al. 2022).

Os radicais HO• podem reagir através de três mecanismos principais, sendo estes:

- i) Abstração do átomo hidrogénio, no caso de o poluente ser uma molécula orgânica alifática, levando à formação de radicais orgânicos que se ligam ao oxigénio molecular gerando radicais peróxido que, posteriormente, desencadeiam reações oxidativas em cadeia (equações 1-4) (Melo et al. 2009, Almeida 2017)



- ii) adição eletrofílica à ligação dupla, no caso dos compostos orgânicos com ligações insaturadas ou aromáticas (equação 5) (Legrini et al. 2002, Melo et al. 2009, Almeida 2017)



- iii) no caso dos hidrocarbonetos halogenados ou com elevado grau de impedimento estereoquímico predomina a transferência eletrónica (equação 6) (Melo et al. 2009, Almeida 2017).



Os POA são agrupados em processos homogéneos, onde se inserem todos aqueles que se sucedem numa única fase e que usam - ozono, O₃, peróxido de hidrogénio, H₂O₂, ou reagente de Fenton - e processos heterogéneos, estes que se caracterizam pela utilização de catalisadores, nomeadamente - dióxido de titânio, TiO₂, óxido de zinco, ZnO, entre outros (Gautam et al. 2019). Na Tabela 1 encontram-se sumariamente descritos os principais POA, classificados de acordo com a sua fase reativa (Fonte: Babuponnusami e Muthukumar (2014)).

Tabela 1 - Principais processos de oxidação avançada.

POA	Exemplos
Homogéneos	O ₃ + UV
	Processos baseados em O ₃
	O ₃ + H ₂ O ₂
	O ₃ + UV + H ₂ O ₂
	Fenton: Fe ²⁺ + H ₂ O ₂
	Fenton-like: Fe ³⁺ /m ⁿ⁺ + H ₂ O ₂
	Foto-Fenton: Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ /UV
	Processos baseados na reação de Fenton
	Sono-Fenton: Fe ²⁺ + H ₂ O ₂ /US
	Electro-Fenton
Sono-electro-Fenton	
Foto-electro-Fenton	
Sono-foto-Fenton	
Heterogéneos	TiO ₂ /ZnO/CdS+UV
	H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ /Fe ³⁺ /m ⁿ⁺ - sólido
	H ₂ O ₂ + Fe ⁰ /Fe (nanopartículas de ferro zero valente)
	H ₂ O ₂ + nanopartículas imobilizadas de ferro zero valente

Abreviaturas: O₃ – ozono; H₂O₂ – peróxido de hidrogénio; UV – radiação ultravioleta; Fe⁰ – ferro zero valente; Fe²⁺ – ião ferroso; Fe³⁺ – ião férrico; m – metal; n – número de eletrões; US – ultrassom; TiO₂ – dióxido de titânio; ZnO – óxido de zinco; CdS – sulfeto de cádmio

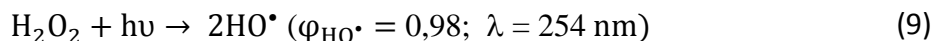
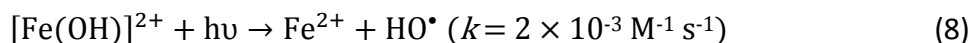
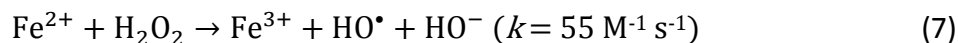
De entre os diversos POA, os processos químicos/catalíticos impulsionados pela luz apresentam-se como tecnologias auspiciosas no que diz respeito à degradação dos CPE (Espíndola e Vilar 2020). No entanto, são apontados alguns inconvenientes que criam um obstáculo à implementação ampla destes processos, nomeadamente a limitação de transferência de fotões e de transferência de massa (Van Gerven et al. 2007). Estas adversidades podem ser minimizadas pela engenharia do reator uma vez que a seleção do material de fabrico, a geometria do reator e as suas dimensões influenciam diretamente a eficiência dos mesmos (Espíndola e Vilar 2020). A Tabela 2 apresenta uma síntese das vantagens e limitações dos principais POA aplicados para degradar CPE (Fonte: Rizzo et al. (2019)).

Tabela 2 - Vantagens e limitações dos principais POA aplicados para degradar CPE.

POA	Vantagens	Limitações
UV/H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção satisfatória de CPE à escala laboratorial e piloto - Eficaz como processo de desinfecção 	<ul style="list-style-type: none"> - Formação de subprodutos de oxidação - Sem evidências de remoção de CPE à escala real - Maior consumo de energia em comparação com a ozonização (quando a elevada concentração de matéria orgânica atua como filtro interno da radiação UV)
Ozonização	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada remoção de CPE - Aplicável em escala real - Desinfecção parcial - Menor consumo de energia em comparação com o processo UV/H₂O₂ e filtração por membranas 	<ul style="list-style-type: none"> - Formação de subprodutos assim como outros produtos de transformação não conhecidos - Necessidade de um tratamento biológico consecutivo para remover subprodutos orgânicos
Fotocatálise heterogénea (UV/TiO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada degradação de CPE - Possibilidade de utilizar radiação solar - Eficaz como processo de desinfecção 	<ul style="list-style-type: none"> - Velocidades de reação baixas - Formação de subprodutos de oxidação - Remoção do catalisador - Necessidade de áreas amplas para os coletores solares
Foto-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Elevada degradação de CPE - Possibilidade de utilizar radiação solar - Eficaz como processo de desinfecção 	<ul style="list-style-type: none"> - Formação de subprodutos de oxidação - Sem evidências de remoção de CPE à escala real - Necessidade de adicionar agentes quelantes para operar a pH neutro - Necessidade de áreas amplas para os coletores solares

2.3 Foto-Fenton

O processo foto-Fenton, um dos POA mais estudados, caracteriza-se pela geração massiva de radicais HO[•], através da reação de Fenton que se dá em meio ácido por intermédio da reação em cadeia entre o ião ferroso, Fe²⁺, que atua como catalisador e o H₂O₂, este que opera como oxidante, e pela fotólise de complexos férricos, utilizando a energia provida pela radiação ultravioleta, UV, ou visível, Vis (Zhang et al. 2019, Díaz-Angulo et al. 2021, Oller e Malato 2021). Este processo foto-oxidativo é considerado uma das metodologias mais atrativas com vista à remoção dos CPE, uma vez que é cerca de 40 vezes mais rápida que a reação de Fenton e, devido à sua cinética, exhibe resultados mais promissores quando comparado com os sistemas UV/H₂O₂ e UV/TiO₂ (Zapata et al. 2009, Lutterbeck et al. 2015, O’Dowd e Pillai 2020). As equações seguintes representam o processo foto-Fenton (Morais 2005, Enteria 2013).



Tal como demonstrado pela equação 7, o processo inicia-se com a reação rápida do Fe^{2+} com o H_2O_2 , originando o íon férrico, Fe^{3+} , que a pH próximo de 3 encontra-se sob a forma de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ (Zhang et al. 2019). Este aquo-complexo possui um elevado nível de absorção de luz para comprimentos de onda entre 290 e 410 nm. A equação 8 mostra que, sob radiação UV, o $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ sofre excitação e regenera o Fe^{2+} que, sucessivamente, catalisa a decomposição do H_2O_2 levando à produção de radicais HO^\bullet , tornando assim o sistema num processo fotocatalítico (Prada-Vásquez et al. 2021). A equação 9 descreve a fotólise do H_2O_2 (necessidade de radiação com comprimentos de onda na região do UVC) onde também são produzidos radicais HO^\bullet , o que aumenta a eficiência da oxidação. Não obstante, e devido ao facto dos complexos férricos absorverem fortemente a radiação, a presença destes faz com que esta reação contribua em menor grau para a fotodegradação dos poluentes orgânicos (Babuponnusami e Muthukumar 2014, Zhang et al. 2019). Na Figura 2 está representado o mecanismo de reação do processo foto-Fenton.

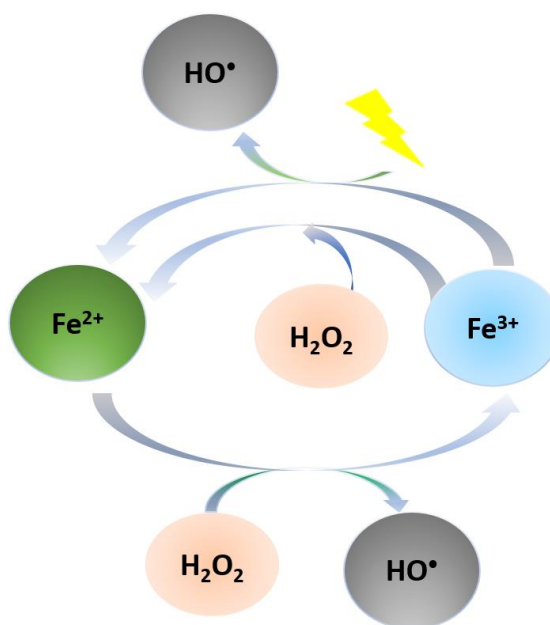


Figura 2 - Mecanismo de reação do processo foto-Fenton.

2.3.1 Variáveis que influenciam o processo foto-Fenton

A eficiência do processo foto-Fenton encontra-se intimamente dependente das condições do meio reacional, destacando-se a importância do pH, da temperatura, das concentrações de ferro e de peróxido de hidrogénio assim como da fonte de radiação (Gamarra-Güere et al. 2022).

2.3.1.1 pH

O pH é um fator fundamental do processo foto-Fenton visto que a solubilidade do ferro depende, em grande escala, do pH do meio (Carra et al. 2013). Segundo vários autores, o pH ótimo para o processo foto-Fenton é 2,8 (Dias et al. 2014, Clarizia et al. 2017, Oller e Malato 2021, Prete et al. 2021, Scaria et al. 2021). Mantendo o pH próximo de 3, salvaguarda-se que todo o ferro usado como catalisador encontra-se dissolvido e que os complexos férricos mais foto-ativos são os predominantes (Díaz-Angulo et al. 2021). A Figura 3 apresenta o diagrama de especiação do Fe^{3+} em água em função do pH, a 25 °C com força iónica de 0,2 M, obtido através do *software* MINEQL⁺.

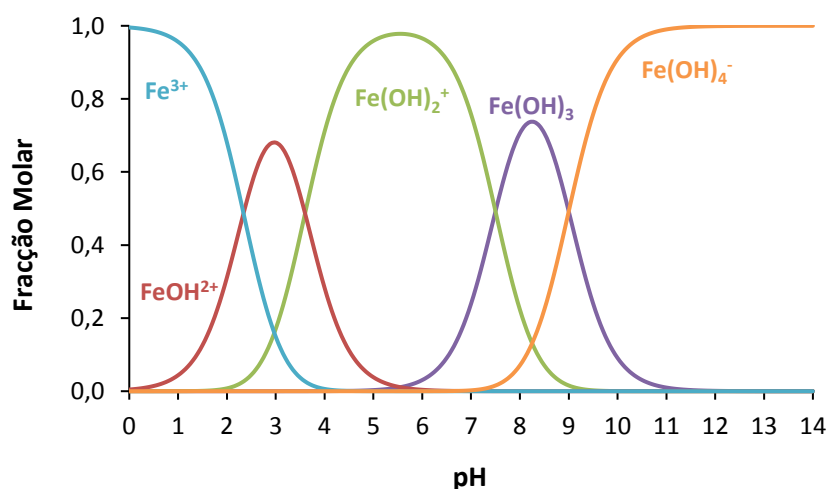


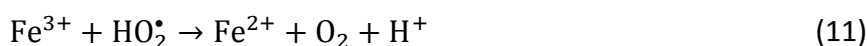
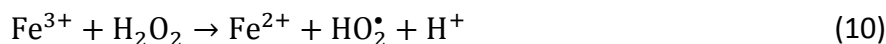
Figura 3 - Diagrama de especiação do Fe^{3+} em água em função do pH, a 25 °C com força iónica de 0,2 M, obtido através do *software* MINEQL⁺.

Tal como referido na secção 2.3, a reação de foto-Fenton pode ser grosseiramente sintetizada em 2 etapas, sendo estas, i) reação do Fe^{2+} com o H_2O_2 , gerando radicais HO^\bullet e Fe^{3+} e ii) Regeneração do Fe^{3+} a Fe^{2+} . A taxa da reação das espécies de Fe^{2+} com o H_2O_2 , representada na equação 7, é independente do pH quando este é inferior a 3 e aumenta até atingir um máximo a pH 4. O Fe(OH)_2 apresenta cerca de 10 vezes mais reatividade que o Fe^{2+} e a sua fração molar é máxima a pH próximo de 4. Logo, a geração de radicais HO^\bullet aumenta até atingir um máximo a pH 4, sendo cerca de 7 vezes superior que a pH 3 (Pignatello et al. 2006, Nogueira et al. 2017).

O $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é a espécie mais foto-ativa de Fe^{3+} e, segundo a Figura 3, apresenta uma maior fração molar a pH próximo de 2,8 (de acordo com a força iônica e outras espécies presentes na solução), garantindo a máxima reatividade do sistema. Com o aumento do pH acima de 3, o Fe^{3+} tende a precipitar sob a forma de hidróxidos férricos, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, provocando um acréscimo da turbidez da água que, por sua vez, diminui a penetração da luz, o que reduz de forma significativa a eficiência do processo (Pignatello et al. 2006, Nogueira et al. 2017). Em contrapartida, o Fe^{2+} começa a precipitar apenas a pH próximo de 7 sob a forma de hidróxido ferroso (O'Dowd e Pillai 2020). Assim, é possível induzir que o pH conhecido comumente como ótimo para reações de foto-Fenton está relacionado com os efeitos da especiação do Fe^{3+} (Pignatello et al. 2006).

2.3.1.2 Temperatura

O aumento da temperatura induz vários efeitos positivos e negativos no processo foto-Fenton: i) aumento da velocidade de reação de redução do Fe^{3+} (Eqs. 10-12) (Malato et al. 2009); ii) incremento na fração molar das espécies mais foto-ativas (Moreira et al. 2015); iii) aumento da decomposição térmica do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água (Malato et al. 2009); iv) diminuição da solubilidade do Fe^{3+} (Moreira et al. 2015).



2.3.1.3 Concentração do catalisador e do oxidante

Um aumento da concentração de ferro corresponde a um incremento da taxa de reação. Porém, este aumento não é diretamente proporcional tendendo-se a estabilizar à medida em que são aplicadas concentrações mais altas de catalisador, promovendo uma atenuação da radiação ao longo do percurso ótico do reator, assim como um aumento da precipitação do Fe(III).

Concentrações muito baixas de oxidante diminuem a taxa da reação de Fenton. Todavia, concentrações excessivas de H_2O_2 resultam numa competição por radicais HO^{\bullet} (Malato et al. 2009).

2.3.1.4 Fonte de radiação

As fontes de radiação mais comuns nos processos foto-Fenton incluem radiação artificial UV ou UV-Vis e a luz solar. A utilização da energia UV-Vis, acelera a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , o que

incrementa a eficiência do processo. No entanto, a aplicação de radiação artificial UV enfrenta desafios ambientais e económicos. A utilização alternativa da radiação solar tem sido testada para superar as desvantagens anteriormente mencionadas (Zhang et al. 2019).

2.3.2 Foto-Fenton homogéneo e heterogéneo

O processo foto-Fenton pode ser classificado em homogéneo ou heterogéneo. O primeiro usa espécies de ferro dissolvidas no mesmo meio que o substrato e considera o tipo de interação entre o reagente de Fenton e os compostos a serem degradados (Figura 4) (O'Dowd e Pillai (2020)). As principais desvantagens apontadas ao processo homogéneo estão associadas à produção excessiva de lamas férricas que impedem a penetração da luz no sistema, reduzindo a formação de radicais HO[•] que, conseqüentemente, diminui a eficiência da reação. Outras limitações incluem a restrição do intervalo de pH em que pode ocorrer o processo foto-Fenton (entre 2,5 e 3,5), a descarga de elevadas quantidades de ferro para o ambiente e a dificuldade de recuperação dos iões de ferro (Soon e Hameed 2011).

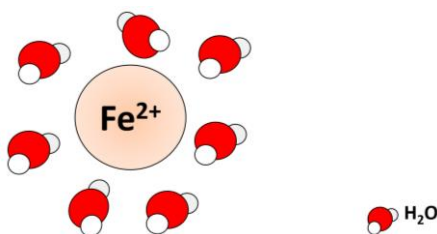


Figura 4 - Esquema do processo foto-Fenton homogéneo (Adaptado de O'Dowd e Pillai (2020)).

Na fase heterogénea, o catalisador está num meio diferente do substrato (Figura 5) (O'Dowd e Pillai (2020)). Neste, as etapas físicas e as alterações químicas ocorrem nos locais ativos da superfície do catalisador, podendo estes ser óxidos de ferro, compósitos à base de ferro ou semicondutores, onde se sucede a adsorção limitada de moléculas reagentes. No final da reação, as moléculas são dessorvidas deixando livres os locais ativos para que outro conjunto de moléculas se possam fixar na sua superfície e reagir (Sreeja e Sosamony 2016, Gou et al. 2021). Algumas vantagens do processo foto-Fenton heterogéneo relativamente ao processo homogéneo reside na viabilidade do processo numa ampla gama de pH assim como à facilidade de reciclagem do catalisador (Gou et al. 2021).

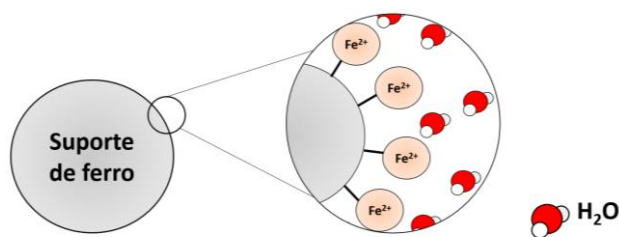


Figura 5 - Esquema do processo foto-Fenton heterogêneo (Adaptado de O’Dowd e Pillai (2020)).

A Tabela 3 apresenta um sumário das principais diferenças entre o processo foto-Fenton homogêneo e heterogêneo (Adaptado de O’Dowd e Pillai (2020)).

Tabela 3 - Foto-Fenton homogêneo e heterogêneo.

	Foto-Fenton	
	Homogêneo	Heterogêneo
Estado das espécies de ferro	Dissolvidas	Sólidas
Cinética	Rápida	Lenta
Custos	Elevados	Reduzidos
pH	Limitado (2,5 - 3,5)	> 4
Reutilização do catalisador	Não permite	Permite
Formação de lamas férricas	Sim	Não

2.3.3 Foto-Fenton-like com persulfato

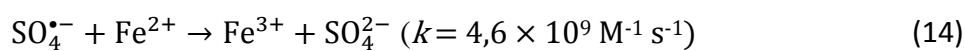
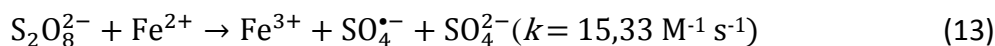
O persulfato, $S_2O_8^{2-}$, é considerado um potencial candidato a ser utilizado como oxidante alternativo no processo foto-Fenton, uma vez que reage com o Fe^{2+} para originar radicais sulfato, $SO_4^{\bullet-}$, estes que apresentam um elevado potencial de oxidação ($E^0=2,60\text{ V}$) (Rodriguez et al. 2014, Wu et al. 2017, V. M. Starling et al. 2021).

A aplicação do $S_2O_8^{2-}$ torna-se ainda mais atrativa uma vez que apresenta uma elevada estabilidade, elevada solubilidade em água (73 g/100 g de H_2O a $25^\circ C$), alto coeficiente de extinção molar ($1,1\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), elevado rendimento quântico ($1,8\text{ mol Einstein}^{-1}$) a 254 nm e um preço equiparável ($0,18\text{ USD mol}^{-1}$) relativamente ao H_2O_2 (He et al. 2014, Waclawek et al. 2017, Ike et al. 2018).

Por sua vez, os radicais $SO_4^{\bullet-}$ apresentam características únicas como ser um forte aceitador de elétrons, permitindo vias de reação que não são possíveis com o radical HO^\bullet (Lutze 2013). Além disso, apresentam um tempo de vida de 30 a 40 μs e, devido à maior seletividade deste radical face ao radical HO^\bullet , as tecnologias baseadas neste exibem eficiências bastante satisfatórias no que diz

respeito à redução e mineralização dos contaminantes ambientais uma vez que, sendo mais seletivo, este impõe limitações à remoção dos radicais pela matéria orgânica natural, MON. (Mahdi Ahmed et al. 2012, Rodriguez et al. 2014, Matzek e Carter 2016, Xia et al. 2020).

A ativação do $S_2O_8^{2-}$ pode ocorrer pelo calor, pela luz ou pela utilização de um catalisador (Boczkaj e Fernandes 2017). Na presença de ferro solúvel, a ativação do persulfato é traduzida pela equação 13, esta que é uma reação paralela à reação inicial de Fenton. Concentrações insuficientes de ferro resultam no uso ineficaz do persulfato ao passo que, o excesso de Fe^{2+} causa o sequestro de radicais $SO_4^{\bullet-}$, o que reduz a disponibilidade destes para o processo de degradação dos compostos orgânicos (equação 14) (Rodriguez et al. 2014, Matzek e Carter 2016, Gao et al. 2020). O $S_2O_8^{2-}$ pode também ser ativado por espécies de Fe^{3+} incluindo oxihidróxidos de ferro e Fe^{3+} dissolvido (Wu et al. 2017). O uso de metais para a ativação do $S_2O_8^{2-}$ torna-se vantajoso face a outros procedimentos, uma vez que a decomposição do $S_2O_8^{2-}$ promove o decaimento natural do pH, o que proporciona um ajuste da solução que contribui para a permanência das espécies de Fe^{2+} (Ferreira 2018).



Relativamente aos mecanismos de reação do radical $SO_4^{\bullet-}$ com os diferentes contaminantes orgânicos, foram propostas três principais vias, nomeadamente, (i) abstração do átomo de hidrogénio de alcanos, álcoois, éteres e ésteres, (ii) adição do radical $SO_4^{\bullet-}$ à reação com compostos contendo ligações insaturadas tais como alcenos e alcinos, e (iii) transferência de eletrões simples para compostos orgânicos tais como grupos amino, amina e hidroxilo (Luo et al. 2017, Xiao et al. 2018).

2.3.4 Efeito da composição de matrizes reais

A complexidade das matrizes de água residual pode comprometer a eficiência do processo foto-Fenton, particularmente quando o efluente apresenta cargas consideráveis de iões inorgânicos, que promovem um efeito inibidor considerável na cinética de degradação dos contaminantes (Ortega-Liévana et al. 2012, Nogueira et al. 2017). A influência negativa destas espécies pode ser devida à formação de determinados complexos de ferro menos reativos, à reação dos iões inorgânicos com os radicais HO^{\bullet} dando origem a outros radicais menos reativos ou, ainda,

devido à precipitação de íons de ferro. No entanto, o efeito negativo sobre a cinética da reação depende da concentração destes íons em solução (Ortega-Liébana et al. 2012).

No que diz respeito à influência dos fosfatos, PO_4^{3-} , a sua presença induz a precipitação do ferro, impedindo o processo catalítico (Ortega-Liébana et al. 2012, Nogueira et al. 2017). Por sua vez, os cloretos, Cl^- , podem originar complexos de ferro com menor foto-atividade, tais como o FeCl^+ , FeCl^{2+} e o FeCl_2^+ . Podem também formar espécies com menor poder oxidativo quando comparadas com o radical HO^\bullet e $\text{SO}_4^{\bullet-}$, tal como o Cl^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ $\text{ClOH}^{\bullet-}$, minimizando a taxa global do processo. A reação do Cl^- com os radicais HO^\bullet é uma ordem de grandeza superior face à reação com os radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($k_{\text{HO}^\bullet, \text{Cl}^-} = 4,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{Cl}^-} = 3,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respetivamente) (Zhang et al. 2016, Kiejza et al. 2021). Por outro lado, a reação dos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e HO^\bullet com os íons bicarbonato/carbonato, $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, origina a formação do radical carbonato, $\text{CO}_3^{\bullet-}$, que apresenta um potencial de redução inferior ao do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e HO^\bullet ($E^0=1,78 \text{ V}$ a $\text{pH}=7$) (Dell'Arciprete et al. 2012, Lutze 2013, Ortega-Gómez et al. 2014). Segundo Silva et al. (2021) a reação dos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ com o íon bicarbonato é cerca de 3 vezes mais lenta do que com os radicais HO^\bullet ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{HCO}_3^-} = 2,8 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{HO}^\bullet, \text{HCO}_3^-} = 8,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Também a constante da reação do radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ com o CO_3^{2-} é bastante inferior à reação com radical HO^\bullet ($k_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{CO}_3^{2-}} = 4,1 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{HO}^\bullet, \text{CO}_3^{2-}} = 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

A presença de matéria orgânica natural, MON, pode competir com os compostos alvo, interagindo com os radicais HO^\bullet e $\text{SO}_4^{\bullet-}$, influenciando a degradação dos poluentes. Salienta-se que a reação da MON com o radical HO^\bullet é 37 vezes superior à reação com o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($k_{\text{HO}^\bullet, \text{MON}} = 2,23 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}, \text{MON}} = 6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Zhang et al. 2016).

Os componentes presentes na matriz de água residual podem também promover o processo foto-Fenton, tais como, i) os íons de ferro naturalmente existentes nas águas residuais podem atuar como uma fonte adicional de catalisador, ii) o Fe^{3+} pode reagir com outros compostos contendo grupos $-\text{COOH}$ e OH , formando complexos que possuem um maior rendimento quântico e iii) a presença de compostos fenólicos, redutores inerentes presentes nas águas residuais reais, podem promover a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , o que incrementa a taxa de regeneração do catalisador (Lado Ribeiro et al. 2019). A Figura 6 representa sumariamente os efeitos inibidores e impulsionadores no processo foto-Fenton e foto-Fenton-like, devido aos componentes presentes nas águas residuais (Lado Ribeiro et al. (2019)).

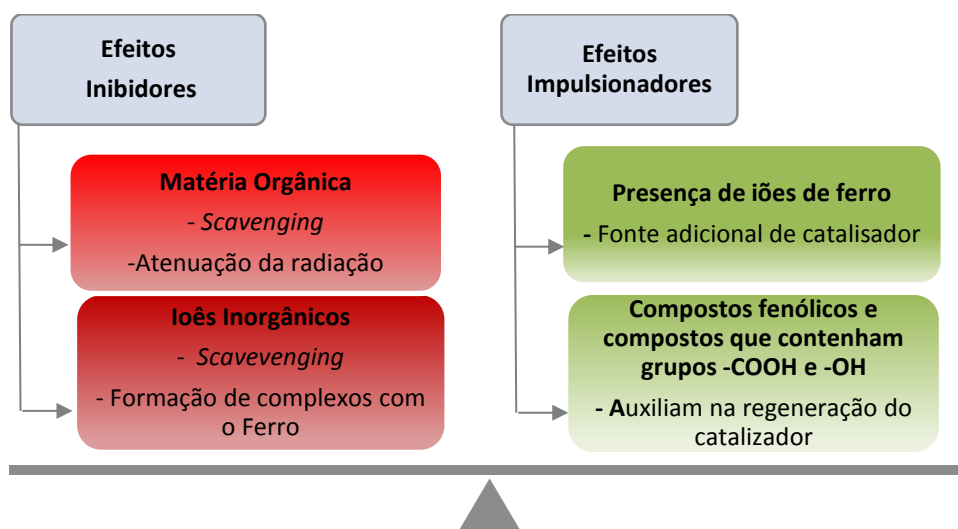


Figura 6 - Representação esquemática dos efeitos inibidores e impulsionadores no processo foto-Fenton e foto-Fenton-like, promovidos pelos componentes presentes nas águas residuais (Adaptado de Lado Ribeiro et al. (2019)).

2.3.5 Vantagens e limitações do processo foto-Fenton

Das diversas vantagens apontadas ao processo foto-Fenton, destaca-se o facto de não requerer altas temperaturas e pressões e de, tanto o catalisador como o oxidante, estão disponíveis em larga escala (Castro 2014, Ribeiro e Nunes 2021). Adicionalmente, a aplicação do ferro como catalisador é uma abordagem compatível a nível ambiental uma vez que, para além deste elemento ser abundante, apresenta uma baixa toxicidade na concentração requerida de forma genérica no tratamento das águas residuais (Bokare e Choi 2014).

No entanto, este processo apresenta inconvenientes significativos, nomeadamente a formação de lamas férricas após o tratamento já que estas requerem uma gestão posterior (Kishimoto et al. 2013, Ribeiro e Nunes 2021). Todavia, o emprego de radiação UV no processo foto-Fenton apresenta algumas limitações, tais como o facto de envolver elevados consumos de energia, o que conduz à procura de alternativas mais sustentáveis a nível económico e ambiental. A possibilidade de aproveitar a energia solar para operar o foto-Fenton faz com que o processo ganhe uma atenção crescente (Zhang et al. 2019).

Para além dos inconvenientes supramencionados, o processo foto-Fenton requer ser conduzido numa gama estreita de pH (próximo de 3) para garantir que o Fe^{2+} e Fe^{3+} asseguram o seu papel catalítico, maximizando a concentração das espécies de ferro mais foto-ativas e impedindo a precipitação de oxihidróxidos de ferro (Clarizia et al. 2017). Considerando que as águas

residuais após tratamento secundário apresentam pH próximo do neutro, será necessária uma etapa prévia de acidificação do efluente para a aplicação do tratamento terciário baseado na reação de Fenton. Posteriormente, deve ser efetuada uma neutralização do efluente tratado, a pH entre 6 e 8, antes de ser descarregado no meio recetor o que implica desvantagens económicas e inconvenientes ambientais, nomeadamente o aumento da salinidade da água residual (Dias et al. 2014, Clarizia et al. 2017, Díaz-Angulo et al. 2021).

2.4 Foto-Fenton a pH neutro

Entre os POA, o processo foto-Fenton tem sido amplamente investigado e considerado uma metodologia relevante a ser empregue na remoção de CPE presentes nas águas residuais (Luca 2016). Segundo a base de dados Scopus, entre 1990 e 2021 foram produzidos 1330 resultados para a pesquisa "*photo-Fenton wastewater treatment*", entre os quais, 1307 registados a partir do ano 2005 (Figura 7).

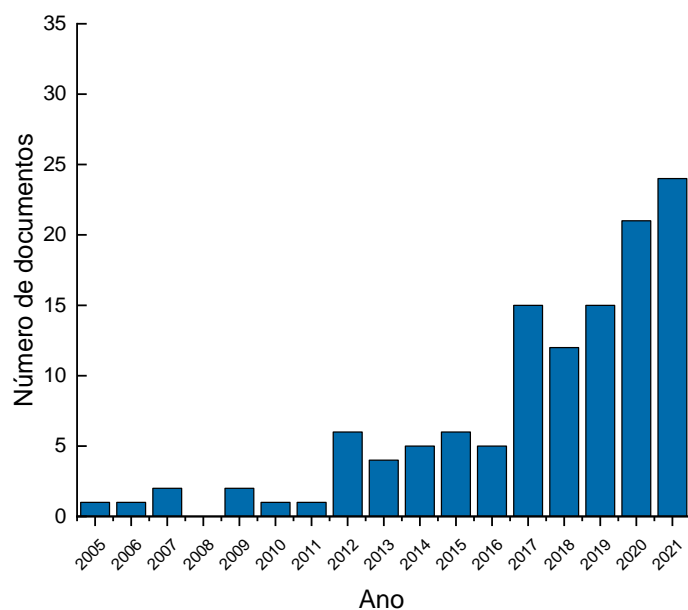


Figura 7 - Número de documentos publicados com os termos "*photo-Fenton at neutral pH wastewater treatment*" no período de 2005-2021. Resultados extraídos da base de dados da plataforma Scopus (<http://www.scopus.com/>) em dezembro de 2021.

2.4.1 Estratégias para operar o foto-Fenton a pH neutro

A operação do processo foto-Fenton a pH neutro com o objetivo de degradar os CPE presentes em águas residuais tem sido alvo de diversos estudos ao longo dos últimos anos, tendo sido propostas diferentes abordagens para operar o processo nestas condições (Ahile et al. 2020, Díaz-Angulo et al. 2021, Oller e Malato 2021).

2.4.1.1 Adição de produtos químicos

A adição de agentes quelantes, carboxilatos e macromoléculas do tipo húmico é uma das abordagens mais aplicadas para a execução do processo foto-Fenton a pH neutro. A incorporação destes elementos promove a formação de complexos foto-ativos com o ferro, e que apresentam maior solubilidade assim como maior foto-atividade (Nogueira et al. 2017).

A aplicação de agentes quelantes tem sido uma abordagem amplamente estudada, sendo que os agentes mais empregues para complexar com o Fe^{3+} são macromoléculas com grupos carboxílicos e/ou amino, nomeadamente o ácido etilenodiaminotetracético, EDTA (López-Vinent et al. 2020), o ácido etilenodiaminodissucínico, EDDS (Klamerth et al. 2013, López-Vinent et al. 2020, Mejri et al. 2020, Soriano-Molina et al. 2021), ácido oxálico, assim como outros ácidos carboxílicos orgânicos (Oller e Malato 2021). Os complexos formados aumentam a dissolução de ferro a pH neutro e, devido à formação de complexos Fe-ligantes com foto-atividade na região do visível, quando comparados com outros aquo-complexos de Fe^{3+} , é observada uma maior redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} promovendo uma maior produção de radicais HO^{\bullet} (Zhang e Zhou 2019, Oller e Malato 2021). No entanto, a adição de quantidades consideráveis destes agentes promove um aumento do Carbono Orgânico Total, COT, e, conseqüentemente, uma competição com os poluentes pelas espécies oxidativas (Oller e Malato 2021). Importa salientar que a gama de pH aplicável ao processo foto-Fenton com recurso a agentes quelantes é dependente dos complexos formados com o ferro (Zhang e Zhou 2019). Um aspeto negativo é o consumo rápido do quelante, sendo necessário a adição de concentrações elevadas destes compostos, que na sua maioria apresentam um custo elevado, quando comparados com os custos dos restantes reagentes do processo foto-Fenton.

A Tabela 4 apresenta uma compilação de alguns estudos, reportados por diferentes autores, de remoção de CPE em águas residuais onde é aplicada a adição de compostos químicos para promover o processo foto-Fenton a pH neutro. Através da análise dos principais resultados obtidos nas diferentes investigações é possível deduzir que esta estratégia apresenta resultados bastante satisfatórios. Destaca-se o estudo efetuado por López-Vinent et al. (2020), onde foi comparado o desempenho de diferentes quelantes na degradação do beta-bloqueador propranolol. Salienta-se que, neste estudo em particular, o EDTA foi a substância que apresentou resultados mais promissores uma vez que foi conseguida a total degradação do contaminante alvo em apenas 15 minutos.

Tabela 4 - Estudos reportados na literatura sobre o processo foto-Fenton a pH neutro através da adição de produtos químicos para degradar CPE.

Alvo	Metodologia	Matriz	Reator	Condições operacionais	Principais Resultados	Referência
Mistura de CPE	Adição de produtos químicos - Fe ³⁺ -EDDS	Água residual	Coletor parabólico composto (Escala piloto)	pH = 6,5; [Fe ³⁺] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹ ; [EDDS] = 0,2 mM; Radiação: Solar (Intensidade média = 30 W m ⁻²)	95% remoção após 63 min	(Klamerth et al. 2013)
Carbamazepina, Crotamiton e Ibuprofen (452,6, 394,6 e 101,1 µg L ⁻¹ , respetivamente)	Adição de produtos químicos - Fe ³⁺ -NTA	Água residual	Recipiente de vidro (Escala laboratorial)	pH=7,6; [H ₂ O ₂] = 154 mg L ⁻¹ ; [Fe ³⁺] = 9,9 mg L ⁻¹ ; Relação molar Fe ³⁺ -NTA de 1:1; Radiação UVA (Intensidade = 4.05 mW cm ⁻²)	92% remoção após 120 min	(Dong et al. 2019)
Sulfamethoxazole e Imidacloprida (50 µg L ⁻¹)	Adição de produtos químicos - Fe ³⁺ -EDDS	Água residual	Reator tipo <i>raceway pond</i> (Escala piloto)	pH = 6-7; [H ₂ O ₂] = 30 mg L ⁻¹ ; [Fe ³⁺] = 5,6 mg L ⁻¹ ; Relação molar Fe ³⁺ -EDDS de 1:1; Radiação: Solar (Irradiação solar UVA média de 35 ± 2 W m ⁻²).	> 60% de remoção após 60 min e 5 cm de profundidade do reator; 78% e 66% de degradação para o sulfametoxazol e imidacloprida, respetivamente, após 60 min e 15 cm de profundidade	(Mejri et al. 2020)
	Adição de produtos químicos - Fe ³⁺ -NTA			pH = 6-7; [Fe ³⁺] = 5,6 mg L ⁻¹ ; Relação molar Fe ³⁺ -NTA de 1:1; [H ₂ O ₂] = 30 mg L ⁻¹ ; Radiação: Solar (Irradiação solar UVA média de 35 ± 2 W m ⁻²).	> 60% de remoção após 60 min e 5 cm de profundidade do reator; 75% e 56% de degradação para o sulfametoxazol e imidacloprida, respetivamente, após 60 min e 15 cm de profundidade do reator	
Propranolol (1,9 µM)	Adição de produtos químicos - Fe (II)-DTPA	Água residual	Foto-reator tubular UV-A LED	pH = 7,6-8; [Fe ²⁺] = 0,18 mM; Relação molar Fe ²⁺ -DTPA de 1:1; [H ₂ O ₂] = 4,41 mM; Radiação UV-A (8 LEDs com uma potencial nominal de 1,05 W)	94% remoção após 120 min	(López-Vinent et al. 2020)
	Adição de produtos químicos - Fe (II)-EDTA			pH = 7,6-8; [Fe ²⁺] = 0,18 mM; Relação molar Fe ²⁺ -EDTA de 1:1; [H ₂ O ₂] = 4,41 mM; Radiação UV-A (8 LEDs com um potencial nominal de 1,05 W)	100% remoção após 15 min	
	Adição de produtos químicos - Fe (II)-EDDS			pH = 7,6-8; [Fe ²⁺] = 0,18 mM; Relação molar Fe ²⁺ -EDTA de 2:1; [H ₂ O ₂] = 4,41 mM; Radiação UV-A (8 LEDs com uma potencial nominal de 1,05 W)	91% remoção após 120 min	

Tabela 4 - Estudos reportados na literatura sobre o processo foto-Fenton a pH neutro através da adição de produtos químicos para degradar CPE.

Alvo	Metodologia	Matriz	Reator	Condições operacionais	Principais Resultados	Referência
Sulfamethoxazole (50 µg/L)	Adição de produtos químicos - Fe ³⁺ -EDDS	Água residual	Reator de tanque agitado (Escala laboratorial)	pH = 6,5 – 7,5; [Fe ³⁺] = 5,6 mg L ⁻¹ (relação molar Fe ³⁺ -EDDS de 1:1); [H ₂ O ₂] = 30 mg L ⁻¹ ; Radiação: Simulador solar (SunTest CPS) (Incidência da radiação UVA = 30 W m ⁻²)	89% remoção após 20 min	(Soriano-Molina et al. 2021)
Levofloxacin (2 mg L ⁻¹)	Adição de produtos químicos- Ferroxialatos	Água ultrapura	Coletor parabólico composto (Escala laboratorial)	pH = 5,0; [Fe ³⁺] = 2,0 mg L ⁻¹ (relação molar Fe ³⁺ /oxalato de 1:3); [H ₂ O ₂] = 20 mg L ⁻¹ ; Radiação: Simulador Solar (Incidência da radiação UVA = 41,6 W m ⁻²)	86% remoção após 60 min	(Nogueira et al. 2017)
		Água residual			71% remoção após 60 min	

2.4.1.2 Utilização de materiais sólidos ricos em ferro

A aplicação de materiais ricos em ferro, incluindo nanopartículas de ferro magnético ou através da imobilização de óxidos de ferro em diferentes suportes inertes, promovem o processo foto-Fenton heterogêneo que, tal como referido anteriormente, apresenta algumas vantagens em comparação com o processo homogêneo.

Através da análise da Tabela 5, é possível constatar que o processo FF a pH neutro pode ser promovido pela aplicação de diferentes materiais ricos em ferro desde Fe-zeólitos, nomeadamente Fe-ZSM5 (Gonzalez-Olmos et al. 2012), compósitos magnéticos porosos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Cu}_2\text{O}$ (Chai et al. 2016), escória de cobre metalúrgica (García-Estrada et al. 2020), mesoporos de CuFe_2O_4 ordenados em 3D (Gao et al. 2018) e nanopartículas de MnFe_2O_4 (Lai et al. 2019, Sun et al. 2021). Apesar dos benefícios das partículas magnéticas, estas tendem a aglomerar, diminuindo a superfície específica efetiva. Por essa razão, surge a necessidade de aplicar um substrato para dispersar os materiais magnéticos. No caso da investigação de Sun et al. (2021) foi utilizado o diatomito, este que é considerado um substrato alternativo devido à sua rica estrutura porosa, ampla gama de distribuição do tamanho dos poros e forte capacidade de adsorção. A pH 7, de acordo com a Tabela 5, foi obtida uma degradação de aproximadamente 98% do antibiótico em 60 minutos, o que demonstra a eficácia do sistema MnFe_2O_4 /diatomito. Já o estudo reportado por Lai et al. (2019) incluiu o bio-char às partículas de MnFe_2O_4 , um material carbonáceo que tem mostrado grande potencial na remediação ambiental, baixo custo e ampla disponibilidade. Apesar de se ter testado o composto MnFe_2O_4 /bio-char numa água residual simulada em laboratório com o intuito de degradar a tetraciclina, foi também investigada a viabilidade desta alternativa numa água da rede assim como numa água de rio. Embora o processo de degradação seja ligeiramente diferente devido ao efeito dos interferente das diferentes águas testadas, a eficiência de remoção do antibiótico em condições de pH neutro, em todas as matrizes testadas, rondou os 90 % (Lai et al. 2019). Por último, destaca-se o estudo levado a cabo por García-Estrada et al. (2020), onde foi avaliada a capacidade catalítica de uma escória de cobre metalúrgica para a remoção do agrotóxico tiabendazol em águas residuais reais pelo processo foto-Fenton heterogêneo em pH neutro sob irradiação solar natural. Os resultados exibidos na Tabela 5, mostraram que apesar da complexidade dos efluentes reais, o sistema é eficaz na remoção do pesticida.

Tabela 5 - Estudos reportados na literatura sobre o processo foto-Fenton a pH neutro utilizando materiais sólidos ricos em ferro para degradar CPE.

Alvo	Metodologia	Matriz	Reator	Condições operacionais	Principais Resultados	Referência
Fenol, Imidaclopride, Ácido dicloroacético (50 mg L ⁻¹)	Utilização de materiais sólidos ricos em ferro	Água desmineralizada	Recipiente de vidro (Escala laboratorial)	pH=7,0; [Fe-ZSM5] = 2 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 0,44 g L ⁻¹ ; Radiação: Simulador solar (Lâmpada Xe de 2,2 kW (Irradiação incidente média = 765 W m ⁻²))	100%, 98% e 65% de degradação do fenol, imidaclopride e ácido dicloroacético após 100, 420 e 800 min, respectivamente	(Gonzalez-Olmos et al. 2012)
Azul de metileno (100 mg L ⁻¹)	Utilização de materiais sólidos ricos em ferro	Água destilada	Reator de tanque agitado (Escala laboratorial)	pH=7,0; [Fe ₃ O ₄ /C/CuO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ (Relação molar Fe/Cu = 2:1); [H ₂ O ₂] = 167,7 g L ⁻¹ ; Radiação: Visível (Lâmpada Xe de 400 W com filtro de corte UV de 420 nm)	97,2% de degradação após 60 min	(Chai et al. 2016)
Sulfamethoxazole (10 mg L ⁻¹)	Utilização de materiais sólidos ricos em ferro	Água desionizada	Recipiente de quartzo (Escala laboratorial)	pH=6,73; [CuFe ₂ O ₄] = 0,2 g L ⁻¹ ; Relação molar Fe/Cu = 2:1; [H ₂ O ₂] = 10 g L ⁻¹ ; Radiação: Ultravioleta (Lâmpada Xe de 300 W)	96% de degradação após 60 min	(Gao et al. 2018)
Tetraciclina (40 mg L ⁻¹)	Utilização de materiais sólidos ricos em ferro	Água ultrapura	Reator de tanque agitado (Escala laboratorial)	pH=5,5; [MnFe ₂ O ₄] = 0,5 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 100 mmol L ⁻¹ ; Relação molar MnFe ₂ O ₄ /compósito bio-char de 1:2; Radiação: Simulador solar (Irradiação incidente = 155 mW cm ⁻²)	95% de remoção após 120 min	(Lai et al. 2019)
Tiabendazol (100 µg L ⁻¹)	Utilização de materiais sólidos ricos em ferro	Água residual	Reatores cilíndricos de PVC	pH=7,0; [CS] = 17 mg cm ⁻² ; [H ₂ O ₂] = 0,44 g L ⁻¹ ; Radiação: Solar (Irradiação incidente = 20 W m ²)	80% de degradação após 120 min	(García-Estrada et al. 2020)
Cloridrato de tetraciclina (80 mg L ⁻¹)	Utilização de materiais sólidos ricos em ferro	Água desionizada	Reator de tanque agitado (Escala laboratorial)	pH=7,0; [MnFe ₂ O ₄ /diatomito] = 0,1 g L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 25 mM; Relação molar MnFe ₂ O ₄ /diatomito de 1:2; Radiação: Visível (Lâmpada Xe de 300 W com filtro de corte UV de 420 nm)	91,8% de degradação após 60 min	(Sun et al. 2021)

2.4.1.3 Adição contínua ou intermitente de sais de ferro

A adição de sais de ferro em baixas concentrações ou o controle, contínuo ou intermitente, da dosagem do catalisador durante o período da reação é uma abordagem que pode ser aplicada para conduzir o processo foto-Fenton a pH neutro, uma vez que permite uma geração contínua de espécies oxidantes durante o foto-tratamento (Díaz-Angulo et al. 2021). A Tabela 6 apresenta os estudos encontrados na literatura da especialidade relativos ao processo foto-Fenton a pH neutro onde é aplicada a adição contínua ou intermitente de sais de ferro.

Pela análise dos resultados obtidos nas investigações propostas por Carra et al. (2013) e Díaz-Angulo et al. (2021) é possível verificar que, tal como teoricamente esperado, a eficiência da degradação dos contaminantes alvo são inferiores quando testadas em águas residuais reais. Estes resultados evidenciam a complexidade das matrizes reais comparadas com as águas residuais simuladas em laboratório.

De acordo com Carra et al. (2013) e V. M. Starling et al. (2021), o tratamento com adições intermitentes de ferro é mais eficaz na remoção dos CPE quando comparado com os resultados obtidos com uma dose única de ferro.

Contexto e Estado da Arte

Tabela 6 - Estudos reportados na literatura sobre o processo foto-Fenton a pH neutro usando a adição contínua ou intermitente de ferro para degradar CPE.

Alvo	Metodologia	Matriz	Reator	Condições operacionais	Principais Resultados	Referência
Pesticidas (Vydate, Metmur, Couraze, Perfekthion e Scala) (10 mg L ⁻¹ de COD para cada pesticida)	Adição de sais de ferro em baixas concentrações	Água desmineralizada	Coletor parabólico composto (Escala piloto)	pH=7; [Fe] _{total} = 70 mg L ⁻¹ (Adições de 20-20-20-20 mg L ⁻¹ aos 0, 5, 10 e 15 min); [Fe] _{meio} = 26,8 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 650 mg L ⁻¹ ; Radiação solar (Irradiação incidente média = 30 W m ⁻²)	60% de remoção após 60 min	(Carra et al. 2013)
		Água residual municipal		pH=7; [Fe] _{total} = 70 mg L ⁻¹ (Adições de 20-20-10-10-10 mg L ⁻¹ aos 0, 5, 15, 25, 35 min); [Fe] _{meio} = 13,5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 650 mg L ⁻¹ ; Radiação solar (Irradiação incidente média = 30 W m ⁻²)	49% de remoção após 60 min	
Cafeína, Carbendazim, e Losartan Potássio (100 µg L ⁻¹ cada)	Foto-Fenton-like - Adição de sais de ferro em baixas concentrações	Água residual municipal	Recipiente de vidro (Escala laboratorial)	pH=7; [Fe ²⁺] _{total} = 27,5 (Adição intermitente: 2x (10) + 3x (2,5)); [S ₂ O ₈ ²⁻] = 288,2 mg L ⁻¹ ; Radiação: Simulador solar (SunTest CPS) (Irradiação incidente média = 30 W m ⁻²)	65% de remoção após 60 min	(V. M. Starling et al. 2021)
			Reator tipo <i>raceway pond</i> (Escala semi-piloto)	pH=7; [Fe] _{total} = 55 mg L ⁻¹ (0, 5, 10, 15, e 20 min); [S ₂ O ₈ ²⁻] = 288,2 mg L ⁻¹ ; Radiação solar (Irradiação incidente média = 30 W m ⁻²)	55% de remoção após 60 min	
Amoxicilina (2 mg L ⁻¹)	Adição de sais de ferro em baixas concentrações	Água desmineralizada	Foto-reator de membrana tubular (Escala laboratorial)	pH=6,2; [Fe ²⁺] _{stock} = 700 mg L ⁻¹ ; [Fe ²⁺] _{ARZ} = 2 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 10 mg L ⁻¹ ; Radiação UVC = 1,7 W	65% de remoção após 4,6 s	(Díaz-Angulo et al. 2021)
		Água residual municipal		pH=7,4; [Fe ²⁺] _{stock} = 1700 mg L ⁻¹ ; [Fe ²⁺] _{ARZ} = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 40 mg L ⁻¹ ; Radiação UVC = 1,7 W	46% de remoção após 4,6 s	

2.5 Foto-reatores

Como se verifica nas Tabelas 4 a 6, o processo foto-Fenton a pH neutro têm vindo a ser aplicado em foto-reatores que operam sob radiação solar, como os Coletores Parabólicos Compostos, CPC, e os reatores do tipo *raceway pond*, RPR. Os CPC são constituídos normalmente por uma superfície refletora em alumínio anodizado, na forma de duas parábolas truncadas, e um tubo de borossilicato (tubo absorvedor), de elevada transmissibilidade na gama UVA e UVB, inserido no foco entre as duas parábolas, permitindo iluminar o perímetro completo do tubo absorvedor, obtendo uma distribuição uniforme de luz no seu interior. A água a tratar circula no interior dos tubos absorvedores. Segundo Oller e Malato (2021), os CPC são os foto-reatores solares mais estudados para aplicar o processo foto-Fenton para degradar CPE. No entanto, é reconhecido que a sua utilização para a remoção de CPE em águas residuais urbanas não é viável economicamente, devido essencialmente ao seu elevado custo (400 €/m²) (Esteban García et al. 2018, Cabrera-Reina et al. 2021). Os RPR consistem em canais independentes de circuito fechado de recirculação, em que uma turbina gera um fluxo que é guiado em torno de curvas e por defletores colocados no canal de escoamento. Devido à simplicidade deste reator, os custos de investimento a ele associado são baixos sendo esta a sua principal vantagem (10 €/m²) (Esteban García et al. 2018, Cabrera-Reina et al. 2021). A sua aplicação no tratamento terciário de águas residuais urbanas tem vindo a ser amplamente estudada nos últimos anos (Arzate et al. 2020, Sánchez Pérez et al. 2020, Costa et al. 2021, Soriano-Molina et al. 2021). Por outro lado, a potência energética necessária para a recirculação do efluente é bastante inferior nos RPR (4 W m⁻³), quando comparados com os reatores do tipo CPC (80 W m⁻³) (V. M. Starling et al. 2021). No entanto, o RPR também apresenta limitações, nomeadamente a perda de água por evaporação, embora seja pouco significativo na maioria dos casos uma vez que os tempos de tratamento são reduzidos. Em contrapartida, quando presentes substâncias perigosas, estas estão livremente expostas ao ambiente (Cabrera-Reina et al. 2021). A referir que ambos os foto-reatores requerem elevadas áreas de implementação e a limitação do horário diurno para operação (Jo e Tayade 2014).

Os foto-reatores normalmente aplicados para operar sob radiação artificial são de tipo tubular, sendo a adição do oxidante e catalisador efetuada na entrada do foto-reator. A aplicação do processo foto-Fenton em foto-reatores tubulares apresenta alguns inconvenientes importantes que impedem que estes sejam expandidos para aplicações comerciais em grande escala, como a capacidade limitada de tratamento uma vez que apresentam baixos rácios de volume tratado por superfície do foto-reator (Cabrera-Reina et al. 2021). Além disso, em condições de pH neutro, é

expectável que a concentração do catalisador diminua rapidamente (devido à sua precipitação) ao longo do comprimento do reator, resultando num perfil de concentração ao longo do mesmo, e um aumento da turvação da água residual, limitando a penetração da luz. Para ultrapassar esta limitação, o foto-reator de membrana tubular, FrMT (Figura 8), proposto e apresentado por Vilar et al. (2020), permite a adição radial de oxidante ou catalisador através da membrana porosa na zona de reação anular, ZRA, o que promove uma distribuição uniforme do produto químico que se pretende injetar em todo o comprimento do reator (Vilar et al. 2020). No FrMT, o fluido circula entre o invólucro cilindro exterior de quartzo e a membrana, sendo o contacto entre os reagentes controlado pela permeação radial através dos poros da membrana (Castellanos et al. 2020). A sua configuração promove um movimento helicoidal do fluido em torno da membrana permitindo que sejam arrastadas as gotículas de catalisador permeadas através da mesma e que, paralelamente, sejam minimizados os perfis de concentração radial do catalisador. Simultaneamente, o facto de possuir um número ilimitado de pontos de dosagem do catalisador ao longo de todo o comprimento da membrana permite que se verifique uma distribuição axial e radial homogénea das moléculas do catalisador na superfície da membrana e na ZRA (Espíndola e Vilar 2020, Vilar et al. 2020, Díaz-Angulo et al. 2021).

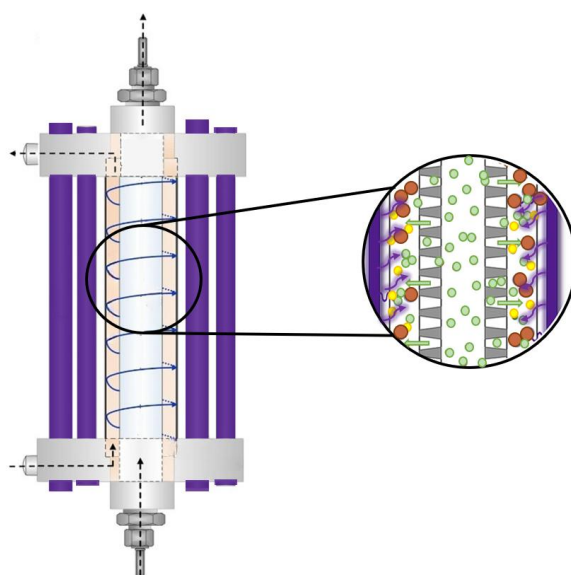


Figura 8 - Representação esquemática do foto-reator de membrana tubular, FrMT.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta uma descrição detalhada dos Contaminantes de Preocupação Emergente selecionados para a realização dos ensaios, das diferentes substâncias químicas e métodos analíticos aplicados ao longo do trabalho experimental, descrição da instalação experimental e respectivos procedimentos utilizados no âmbito desta tese.

3.1 Reagentes químicos

No âmbito do projeto NOR-WATER, foram selecionados 19 CPE de diferentes grupos de poluentes, tendo por base a sua ocorrência e persistência nas bacias hidrográficas do Norte de Portugal e Galiza. Os contaminantes alvo do estudo foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, TCI, AlfaAesar e ACROS Organics (Pureza >95%). Na Tabela 7 estão sumariadas as principais características dos diferentes poluentes em estudo assim como os seus limites de quantificação em água ultrapura (UP) e água residual após tratamento (AR). A quantificação dos CPE foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massa. Estas análises foram realizadas no Instituto de Investigação em Análises Químicas e Biológicas (IAQBUS), do Departamento de Química Analítica, da Universidade de Santiago de Compostela, em Espanha (parceiros do projeto NOR-WATER). Todos os outros produtos químicos aplicados ao longo da realização deste estudo estão brevemente descritos na Tabela 8.

3.2 Preparação de soluções




















As soluções *stock* dos CPE selecionados no âmbito deste estudo foram preparadas de duas formas distintas. As soluções *stock* de SCH, ACK, TFMS, PFBS, PFOA, HFBA, MLN, DEET, DCF, ATNL e BSPL foram produzidas com água ultrapura enquanto as soluções *stock* de E2, EE2, ISTN, VSTN, LSTN, CBZ, CBZ-EPX e DRN foram diluídas em metanol, com uma contribuição em termos de COD de 3 mg L⁻¹ para o efluente a tratar. As soluções *stock* dos contaminantes apresentavam uma concentração de 200 mg L⁻¹.

A solução *stock* de Fe²⁺ utilizada como catalisador nos diferentes ensaios ao longo deste trabalho, foi preparada através da dissolução do sal de sulfato de ferro (II) heptahidratado, FeSO₄·7H₂O, em água desmineralizada acidificada a pH de 2,0 ± 0,1 (com uma solução de 1M de H₂SO₄). A solução *stock* de H₂O₂ (pH = 6,1 ± 0,1), utilizada nos ensaios com o processo foto-Fenton foi preparada através da diluição em água desmineralizada da solução de H₂O₂ utilizada tal como recebida. A solução *stock* de S₂O₈²⁻ (pH = 5,9 ± 0,1), aplicada como oxidante nos ensaios com o processo foto-Fenton-like com persulfato, foi preparada através da dissolução do persulfato de sódio, Na₂S₂O₈, também em água desmineralizada, utilizado como recebido.

A água ultrapura e a água desmineralizada foram obtidas através do sistema de purificação de água Milipore Direct-Q® (18.2 MΩ cm a 25 °C) e um sistema de osmose inversa da Panice®, respetivamente.

Materiais e Métodos

Tabela 7 - Lista dos contaminantes de preocupação emergente selecionados.

Categoria	Poluente	Abrev.	Nº CAS	MM (g mol ⁻¹)	Fórmula Química	Estrutura Química	Limite de quantificação (ng mL ⁻¹)	
							UP	AR
Bloqueadores do Recetor Angiotensina II	Valsartan	VSTN	137862-53-4	435,52	C ₂₄ H ₂₉ N ₅ O ₃		0,28	0,44
	Irbesartan	ISTN	138402-11-6	428,53	C ₂₅ H ₂₈ N ₆ O		0,05	0,08
	Losartan	LSTN	124750-99-8	461,00	C ₂₂ H ₂₂ ClKN ₆ O		0,15	0,26
Açúcares	Acesulfame	ACK	55589-62-3	201,24	C ₄ H ₄ KNO ₄ S		0,50	0,68
	Sacarina	SCH	81-07-2	183,18	C ₇ H ₅ NO ₃ S		1,00	1,10
Beta- Bloqueadores	Atenolol	ATNL	29122-68-7	266,34	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃		0,15	0,24
	Bisoprolol	BSPL	66722-44-9	325,44	C ₁₈ H ₃₁ NO ₄		0,04	0,11
Carbamazepina e Metabólitos	Carbamazepina	CBZ	298-46-4	236,27	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O		0,02	0,03
	10,11 Carbamazepina-epoxide	CBZ-EPX	36507-30-9	252,27	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂		0,02	0,02
Retardantes de Chamas	Melamina	MLN	108-78-1	126,12	C ₃ H ₆ N ₆		0,58	0,75
Herbicidas	Diuron	DRN	330-54-1	233,09	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O		0,07	0,07
Hormonas	17β-Estradiol	E2	57-63-6	296,40	C ₁₈ H ₂₄ O ₂		2,10	3,10
	17α-Etinilestradiol	EE2	50-28-2	272,38	C ₂₀ H ₂₄ O ₂		1,50	2,30
Repelentes de Insetos	DEET	DEET	134-62-3	191,27	C ₁₂ H ₁₇ NO		0,03	0,03
Anti- Inflamatórios	Diclofenac	DCF	15307-86-5	296,15	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂		0,18	0,19
Compostos Perfluorados de Cadeia Curta	Ácido heptafluorobutírico	HFBA	375-22-4	214,04	C ₄ HF ₇ O ₂		0,14	0,14
	Nonafluoro-1-butanossulfonato de potássio	PFBS	29420-49-3	338,19	C ₄ F ₉ KO ₃ S		0,09	0,09
	Ácido perfluorooctanóico	PFOA	335-67-1	414,07	C ₈ HF ₁₅ O ₂		0,02	0,02
	Ácido trifluorometanossulfónico	TFMS	1493-13-6	150,08	CHF ₃ O ₃ S		1,00	1,20

Materiais e Métodos

Tabela 8 - Propriedades físico-químicas das substâncias químicas aplicadas.

Produto Químico	Fórmula Molecular	Número CAS	Peso Molecular (g mol ⁻¹)	Pureza / Concentração	Massa Volúmica (g cm ⁻³)	Fornecedor	Finalidade
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	7664-93-9	98,07	> 95 % (W/W)	1,83	Fisher Scientific	Ajuste do pH
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	60,05	99,83 %	1,05	Fisher Scientific	
Ácido Ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	50-81-7	176,13	> 99 %	1,65	Fisher Scientific	Determinação da concentração do ião ferroso, ião férrico e do ferro dissolvido total
Acetato de amónia	C ₂ H ₇ NO ₂	631-61-8	176,13	99,6 %	1,17	Fisher Scientific	
1,10-fenantrolina monohidratada	C ₁₂ H ₈ N ₂ .H ₂ O	5144-89-8	198,23	≥ 99 %	1,26	PanReac	
Ácido Oxálico	(COOH) ₂ .2H ₂ O	144-62-7	126,07	≥ 98 %	1,65	VWR	Limpeza da membrana no final de cada reação
Metavanadato de amónio	NH ₄ VO ₃	7803-55-6	116,98	≥ 99 %	2,33	VWR	Determinação da concentração de peróxido de hidrogénio
Sulfito de sódio	Na ₂ SO ₃	7757-83-7	126,04	≥ 98 %	2,63	VWR	Parar a reação de oxidação
Iodeto de Potássio	KI	7681-11-0	166,01	100 %	3,13	VWR	Determinação da concentração de persulfato
Bicarbonato de Sódio	NaHCO ₃	497-19-8	105,99	> 99,9 %	2,52	Labkem	
Sulfato de ferro (II) heptahidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	7782-63-0	278,02	> 98 %	1,90	Panreac	Catalisador
Peróxido de hidrogénio	H ₂ O ₂	7722-84-1	34,014	30 % (v/v)	1,11	Fisher Chemical	Oxidante
Persulfato de sódio	Na ₂ S ₂ O ₈	7775-27-1	238,10	> 99 %	1,20	Merck	

3.3 Determinações analíticas

A Tabela 9 apresenta a descrição das várias determinações analíticas usadas ao longo do trabalho experimental.

Tabela 9 - Métodos analíticos aplicados.

Parâmetro	Metodologia
CPE	As análises dos CPE foram realizadas num cromatógrafo líquido Acquity UPLC® com interface XEVO TQD® para um espectrómetro de massa quadripolar triplo equipado com uma interface electrospray (ESI) da Waters (Milford, MA, EUA). Variações até 15% nas concentrações dos CPE são consideradas variações normais da análise e, por isso, não se considera que houve remoção do contaminante.
Condutividade	A condutividade foi medida através de um medidor Hanna Instruments edge HI2003-02.
CQO	A carência química de oxigénio, CQO, foi determinada através do método 5220 D (Refluxo fechado - Método colorimétrico) do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998). Durante a digestão, o crómio passa do seu estado hexavalente (VI) para o seu estado trivalente (III). A quantificação do crómio que reagiu com a matéria orgânica presente nas amostras é efetuada espectrofotometricamente. O ião dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) absorve essencialmente a 420 nm enquanto o ião crómio (Cr^{3+}) absorve fortemente a 600 nm. A absorvância foi medida recorrendo a um espectrofotómetro Spectroquant® Prove 600.
Fe ²⁺ Fe ³⁺ Fe _{DT}	A concentração de Fe ²⁺ , Fe ³⁺ e Fe _{DT} (ferro dissolvido total) foi determinada tendo por base o método colorimétrico da 1, 10-fenantrolina especificado pela norma ISO 6332 (1988). Quando combinado com a 1,10-fenantrolina, o ião ferroso forma um complexo de coloração alaranjada. O Fe _{DT} é medido após a adição do ácido ascórbico, este que é responsável pela redução do Fe ³⁺ a Fe ²⁺ . A concentração do Fe ³⁺ é obtida pela diferença entre o Fe _{DT} e o Fe ²⁺ . A absorvância foi medida a 510 nm recorrendo a um espectrofotómetro UV-Vis VWR UV-6300 Double Beam. As amostras foram previamente filtradas usando filtros de membrana de nylon VWR de 25 mm com 0,45 µm.
PO ₄ ³⁻	A concentração de PO ₄ ³⁻ foi analisada através de testes de determinação de fosfatos Spectroquant®.
Peróxido de hidrogénio	A concentração residual do H ₂ O ₂ foi medida através do método do metavanadato descrito por Nogueira et al. (2005). A reação do H ₂ O ₂ com o metavanadato de amónio, em meio ácido, resulta na formação do catião peroxovanádio, este que apresenta uma coloração vermelha alaranjada. A absorvância foi medida a 450 nm recorrendo a um espectrofotómetro UV-Vis VWR UV-6300 Double Beam.
Persulfato	A concentração de S ₂ O ₈ ²⁻ foi medida através do método descrito por Liang et al. (2008). A reação do S ₂ O ₈ ²⁻ com o iodeto de potássio (KI) na presença de bicarbonato de sódio (NaHCO ₃) resulta na formação de uma solução de cor amarela. A absorvância foi medida a 352 nm recorrendo a um espectrofotómetro UV-Vis VWR UV-6300 Double Beam.
pH	O pH foi medido através de um medidor portátil de pH Hanna Instruments HI8424.

Tabela 9 - Métodos analíticos aplicados.

Parâmetro	Metodologia
CTD CID COD	O carbono total dissolvido, CTD, e o carbono inorgânico dissolvido, CID, foram medidos através do analisador Shimadzu TOC-V _{CSH} , usando um analisador não dispersivo de infravermelhos (NDIR), sendo determinados pela combustão catalítica a 680 °C e acidificação a pH inferior a 3, respetivamente. Por sua vez, a concentração do carbono orgânico dissolvido, COD, é dada pela diferença entre o CTD e o CID (COD = CTD-CID). As amostras foram previamente filtradas usando filtros de membrana de nylon VWR de 25 mm com 0,45 µm.
Temperatura	A temperatura foi medida através de um medidor portátil de pH Hanna Instruments HI8424.
Sólidos suspensos totais (SST)	Os SST foram determinados através do método 2540 D (Sólidos Suspensos Totais secos a 103-105°C) do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (1998). Um volume conhecido de amostra foi filtrado através de um filtro de fibra de vidro, previamente pesado, sendo este levado à estufa a 105 °C até apresentar peso constante.
Turvação	A turvação foi analisada de acordo com o método 2130 B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1998), através de um turbidímetro Hanna Instruments HI88703.

3.4 Amostra de água residual de uma ETAR

Para avaliar a eficiência do processo em água residual, foi recolhida uma amostra de água a jusante do segundo clarificador, após o tratamento secundário, de uma ETAR próxima à cidade do Porto, Portugal e cujas principais características físico-químicas encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Características físico-químicas da água residual.

Parâmetros (unidades)	Água Residual
Cor	Pálida/Amarela
Odor	Não detetável
Turbidez (NTU)	6,0
pH	7,6
Temperatura (°C)	22,1
Condutividade (mS cm ⁻¹)	1497
Carbono Total Dissolvido (mg L ⁻¹)	101,7
Carbono Inorgânico Dissolvido (mg L ⁻¹)	77,2
Carbono Orgânico Dissolvido (mg L ⁻¹)	23,3
Carência Química de Oxigénio (mg L ⁻¹)	54,9
Sólidos Suspensos Totais (mg L ⁻¹)	11,1
Ferro total (mg L ⁻¹)	0,4
Ferro dissolvido total (mg L ⁻¹)	0,3
Fosfatos (PO ₄ ³⁻) (mg L ⁻¹)	25,2

3.5 Configuração experimental do foto-reator de membrana tubular

O trabalho em estudo foi desenvolvido num foto-reator de membrana tubular, FrMT, proposto por Vilar et al. (2020). Este reator é composto por uma membrana tubular cerâmica de ultrafiltração, inserida de forma concêntrica no interior de um tubo de quartzo, estando as suas extremidades firmemente seladas por duas flanges móveis de polipropileno. No exterior do tubo de quartzo são inseridas quatro lâmpadas UVC empregues como fonte de luz. A instalação experimental é integralmente fechada por uma cápsula de alumínio para impedir o contacto direto com a fonte de luz. A Figura 9 apresenta uma fotografia do FrMT. Por sua vez, na Tabela 11 encontram-se brevemente sumariadas as principais propriedades do foto-reator.

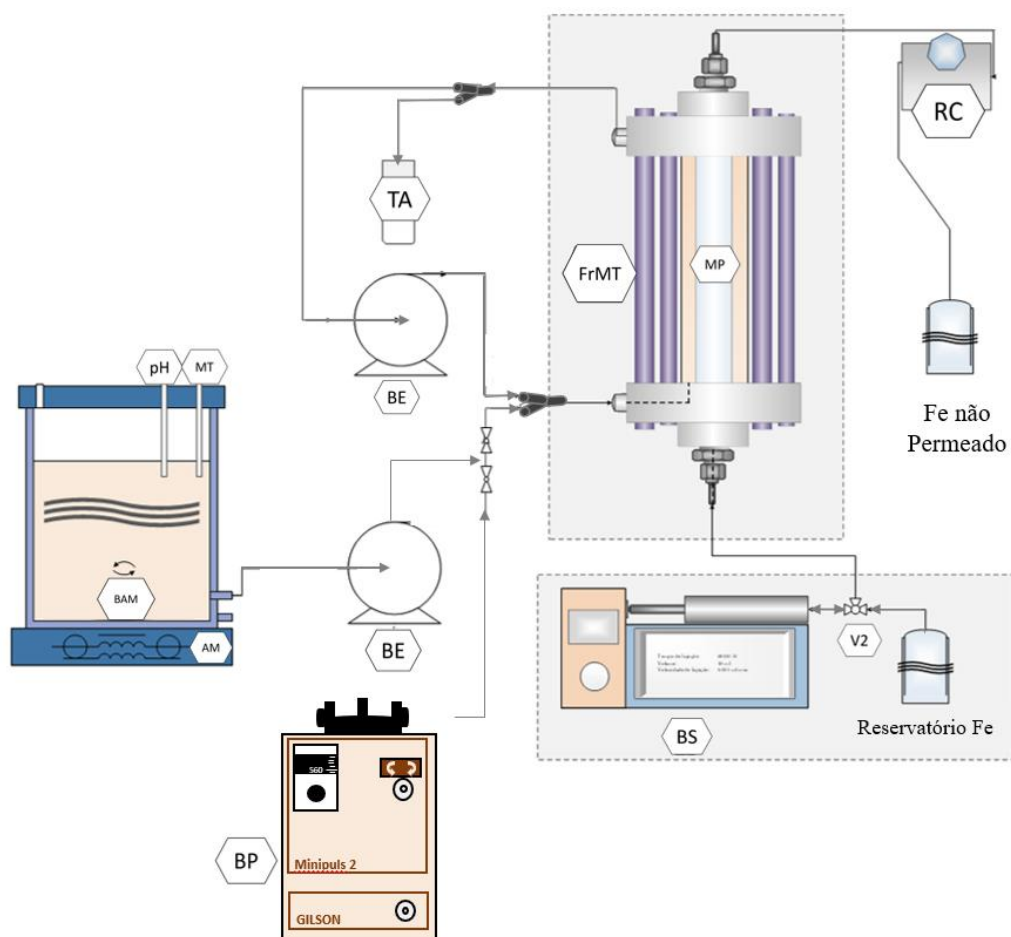


Figura 9 - Fotografia do foto-reator de membrana tubular.

Tabela 11 - Elementos e respectivas dimensões do foto-reator de membrana tubular.

Dimensões do foto-reator de membrana		
Membrana de Ultrafiltração	Material	γ -Al ₂ O ₃
	<i>Molecular weight cut-off</i>	20 kDa
	Diâmetro externo, $\varnothing_{\text{externo}}$	2,03 cm
	Diâmetro interno, $\varnothing_{\text{interno}}$	1,55 cm
	Comprimento total	20 cm
	Comprimento iluminado	17,4 cm
	Tamanho dos poros	10 nm
	Porosidade	30-55 %
Tubo de Quartzo	Diâmetro externo, $\varnothing_{\text{externo}}$	3,2 cm
	Diâmetro interno, $\varnothing_{\text{interno}}$	2,8 cm
	Comprimento total	20 cm
	Comprimento iluminado	17,4 cm
Volume da ARZ	Total	58,4 cm ³
	Iluminado	50,8 cm ³
Lâmpadas UVC	Modelo	Puritec HNS 6W G5
	Comprimento de onda máximo, λ_{max}	254 nm
	Potência nominal	6 W
	Potência útil	1,7 W
	Número de lâmpadas	4

A entrada e saída do fluido estão localizadas tangencialmente à parede interna do tubo de quartzo e perpendicularmente ao movimento do fluido, promovendo um movimento helicoidal do fluido em torno da membrana. A água a tratar é bombeada, em contínuo, através de uma bomba de engrenagem (Ismatec BVP-Z) de um reservatório cilíndrico de vidro com capacidade de 1,8 L para o reator e, quando necessário, é parcialmente recirculada de volta ao FrMT (recorrendo a uma 2ª bomba de engrenagem). A solução *stock* de ferro é alimentada pelo interior da membrana, através de uma bomba seringa (Nexus 6000), forçando a solução do catalisador a permear através poros da membrana. O oxidante, por sua vez, é doseado ao efluente a tratar antes da entrada no reator, através de uma bomba peristáltica (Gilson Minipuls 2). A instalação experimental encontra-se esquematicamente representada na Figura 10.



AM – Agitador magnético	BS – Bomba seringa	pH – Medidor de pH
BAM – Barra de agitação magnética	FrMT – Foto-reator de membrana tubular	RC – Regulador de contrapressão
BE – Bomba de engrenagem	MP – Membrana de permeação	TA – Tubo de amostragem
BP – Bomba peristáltica	MT – Medidor de temperatura	V2 – Válvula de duas vias

Figura 10 - Representação esquemática da montagem da instalação experimental.

3.6 Procedimento experimental

Inicialmente, o interior da membrana é preenchido com a solução *stock* de catalisador (500 ou 1700 mg Fe²⁺ L⁻¹, a pH 2,0 ± 0,1), tendo o regulador de contrapressão (RC) totalmente aberto. Posteriormente, e com o RC completamente fechado, através da bomba seringa, a solução catalítica é forçada a permear os poros da membrana, do interior para o exterior desta, até se notar a formação de pequenas gotas e a escorrência das mesmas na superfície externa da membrana. Quando isto ocorre, significa que os poros da membrana se encontram totalmente preenchidos com

a solução *stock* de Fe^{2+} . Finalmente, cerca de 1 L de água destilada é bombeado para a ZRA com o intuito de limpar a superfície externa da membrana.

No início de cada ensaio é medido o pH inicial do efluente a ser tratado, sendo também recolhida uma amostra para caracterização da água a tratar ($t = 0$), seja água desmineralizada ou água residual fortificada com os 19 CPE ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ cada). O ensaio é iniciado com o arranque, em simultâneo, da bomba de alimentação do efluente ao reator, das lâmpadas UVC, da bomba seringa para o doseamento da solução de Fe^{2+} e da bomba peristáltica que doseia o oxidante (H_2O_2 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Posteriormente, quando já atingido o estado estacionário, são recolhidas três amostras para análise dos CPE, assim como da concentração das espécies de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}), concentração residual do oxidante e pH. Para a análise dos 19 CPE, e com o intuito de interromper o processo de oxidação, foi imediatamente adicionada às amostras uma solução de Na_2SO_3 numa relação molar de 5:1 relativamente ao oxidante. As amostras foram refrigeradas e transportadas para o Instituto de Investigação em Análises Químicas e Biológicas (IAQBUS), do Departamento de Química Analítica, da Universidade de Santiago de Compostela, em Espanha, para serem efetuadas as quantificações dos CPE. As restantes análises foram realizadas com amostras sem adição de Na_2SO_3 e com filtração prévia para a análise da concentração de ferro dissolvido.

3.6.1 Testes de permeação do catalisador

Primeiramente, foram efetuados testes de permeação do catalisador para avaliar a concentração do Fe^{2+} à saída do reator, na ausência de CPE, luz e oxidante. Para tal, foi utilizada a mesma solução *stock* ($1700 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$) e diferentes taxas de dosagem do Fe^{2+} ($0,294$; $0,588$ e $1,471 \text{ mL min}^{-1}$) de forma a obter diferentes concentrações de Fe^{2+} na ZRA (1 , 2 e $5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$, respetivamente). O caudal de alimentação de efluente ao reator, Q_A , foi de 30 L h^{-1} , equivalente a um tempo de residência, TR, de $6,1 \text{ s}$.

3.6.2 Ensaio de oxidação dos CPE

Posteriormente, foram efetuados ensaios de foto-oxidação dos 19 CPE selecionados em água desmineralizada e em modo contínuo ($Q_A = 30 \text{ L h}^{-1}$, equivalente a um TR de $6,1 \text{ s}$), sob radiação UVC ($1,7 \pm 0,1 \text{ W}$), tendo sido testadas as seguintes condições: i) UVC/ H_2O_2 e UVC/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, com $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,3 \text{ mM}$ (sem permeação do Fe^{2+}), ii) foto-Fenton (UVC/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), com diferentes doses de Fe^{2+} (1 e 2 mg L^{-1}), concentrações da solução *stock* de Fe^{2+} (500 e 1700 mg L^{-1}) e concentrações de H_2O_2 ($0,3$ e $0,6 \text{ mM}$, correspondendo a 10 e 20 mg L^{-1} , respetivamente), iii) foto-Fenton-like

Materiais e Métodos

(UVC/S₂O₈²⁻/Fe²⁺), mantendo a dosagem de Fe²⁺ (2 mg L⁻¹) e variando a concentração de S₂O₈²⁻ (0,3 e 0,6 mM, correspondendo a 56 e 113 mg L⁻¹, respetivamente). Os ensaios supramencionados foram efetuados com o pH natural da água desmineralizada, com exceção de um ensaio onde foi utilizada água desmineralizada acidificada a pH 3 (pH ótimo da reação foto-Fenton).

Os ensaios com água residual foram efetuados com a permeação da solução *stock* de Fe²⁺ para uma dose de 5 mg Fe²⁺ L⁻¹ e concentração do oxidante (H₂O₂ ou S₂O₈²⁻) de 1,2 mM, e incluíram a recirculação parcial do efluente, variando o caudal de alimentação, Q_A, assim como o caudal de recirculação, Q_R, nas proporções desejadas (Q_A/Q_R = 30/0; 5/25 e 2,5/27,5 L h⁻¹), permitindo manter o caudal da ZRA em 30 L h⁻¹ e, simultaneamente, aumentar o TR (6,1; 36,6 e 73,2 s, respetivamente). Todos os ensaios decorreram ao pH natural da água residual. A Tabela 12 apresenta detalhadamente as condições experimentais usadas nos testes de oxidação dos CPE em estudo.

No final de cada reação e na ausência de solução de catalisador no interior da membrana, foi efetuada a recirculação de uma solução de ácido oxálico na ZRA, para limpeza da mesma uma vez que esta pode conter quantidades residuais de ferro precipitado. Posteriormente e, em modo contínuo, foi passada água destilada pelo foto-reator (cerca de 5 minutos).

Materiais e Métodos

Tabela 12 - Condições experimentais aplicadas nos ensaios de foto-Fenton e foto-Fenton-like.

Ensaio	Matriz	Oxidante	[Oxidante] _{stock} (mM)	Q _{oxidante} (mL min ⁻¹)	[Oxidante] _{ZRA} (mM)	[Fe ²⁺] _{stock} (mg L ⁻¹)	Q _{Fe²⁺} (mL min ⁻¹)	[Fe ²⁺] _{ZRA} (mg L ⁻¹)	pH	Q _A (mg L ⁻¹)	Q _R (mg L ⁻¹)	TR (s)
1			29,4		0,3	-	-	-	6,4			
2			29,4		0,3	1700	0,294	1	6,8			
3		H ₂ O ₂	29,4		0,3	1700	0,588	2	6,8			
4			58,8		0,6	1700	0,588	2	6,7			
5	AD		29,4	5	0,3	500	2,000	2	6,6	30,0	-	6,1
6			29,4		0,3	500	2,000	2	3,1			
7			29,4		0,3	-	-	-	6,3			
8		S ₂ O ₈ ²⁻	29,4		0,3	1700	0,588	2	6,4			
9			58,8		0,6	1700	0,588	2	6,4			
10			117,6		1,2		1,471		7,7	30,0	-	6,1
11		H ₂ O ₂	16,6		1,2		0,245		7,7	5,0	25,0	36,6
12	AR		9,8		1,2		0,123		7,8	2,5	27,5	73,2
13			117,6	5	1,2	1700	1,471	5	7,7	30,0	-	6,1
14		S ₂ O ₈ ²⁻	16,6		1,2		0,245		7,7	5,0	25,0	36,6
15			9,8		1,2		0,123		7,8	2,5	27,5	73,2

Abreviaturas: AD – água destilada; AR – água residual; Q_{oxidante} – caudal da bomba peristáltica que injeta o oxidante; Q_{Fe²⁺} – caudal da bomba seringa que doseia o catalisador; Q_A – caudal de alimentação; Q_R – caudal de recirculação; TR – tempo de residência; ZRA – zona de reação anular

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos ao longo do trabalho experimental. A influência da dose de catalisador e de oxidante, da matriz da água, do pH da amostra, e do tempo de residência são parâmetros operacionais avaliados e abordados neste capítulo.

4.1 Testes de permeação da solução de Fe^{2+}

Os testes de permeação da solução de Fe^{2+} (Figura 11) demonstram que a concentração do Fe^{2+} (e Fe_{DT}) no efluente à saída do reator atingiu condições de estado estacionário para $t/\tau \geq 90$, sendo τ o tempo de residência, TR, do efluente na ZRA.

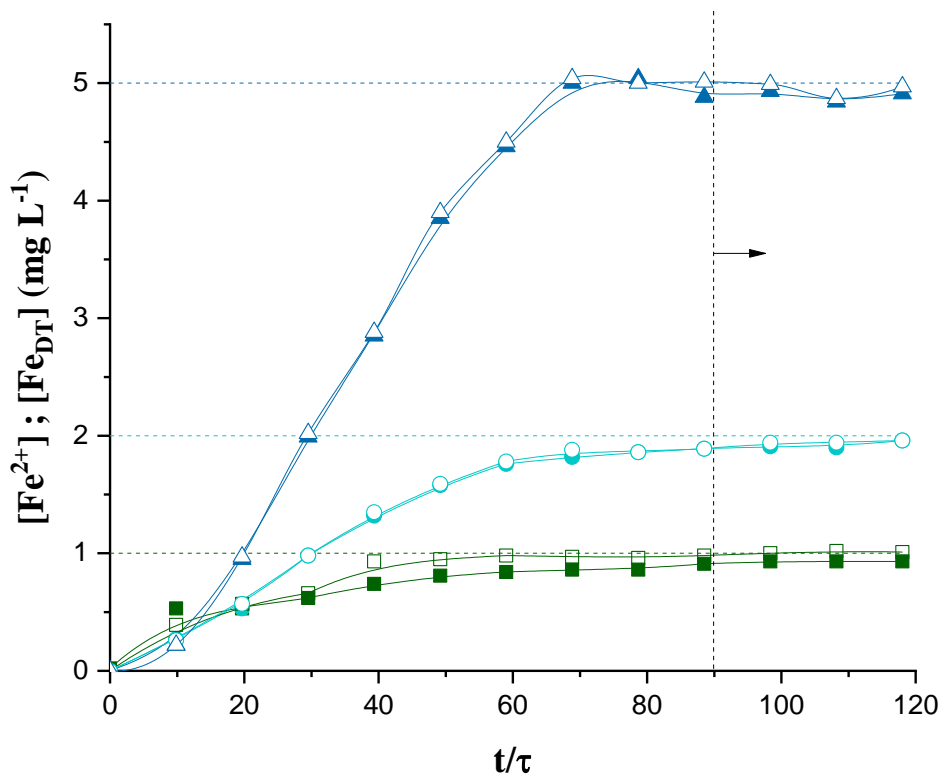


Figura 11 - Perfil de concentração do Fe^{2+} e Fe_{DT} à saída do reator na ausência de CPE, luz e oxidante, $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{stock}} = 1700 \text{ mg L}^{-1}$, $Q_A = 30 \text{ L h}^{-1}$, $\text{TR} = 6,1 \text{ s}$ para diferentes dosagens de adição radial do Fe^{2+} (mL min^{-1} ; mg L^{-1}): 0,294; 1 (■, □), 0,588; 2 (●, ○) e 1,471; 5 (▲, △). Linhas a tracejado: valores teóricos da $[\text{Fe}^{2+}]$.

É possível verificar que, em condições de estado estacionário, as concentrações de Fe^{2+} são próximas aos valores teoricamente esperados. Testes de permeação de ferro foram repetidos ao longo da presente dissertação, de forma a confirmar a manutenção das condições de permeação do sistema.

4.2 Oxidação dos CPE

A Tabela 13 apresenta os principais parâmetros avaliados nas experiências de oxidação dos CPE, de acordo com as condições especificadas na seção 3.6.2 do Capítulo 3.

Resultados e Discussão

Tabela 13 - Condições experimentais aplicadas nos ensaios e respectivos parâmetros avaliados.

#	Matriz	Oxidante	Condições operacionais					Parâmetros avaliados								
			[Oxidante] _{ZRA}	[Fe ²⁺] _{stock}	[Fe ²⁺] _{ZRA}	TR	pH		[Fe ²⁺] _{residual}	[Fe] _{DT}	[Oxidante] _{residual}	CID		COD		PO ₄ ³⁻ _{precipitado}
			(mM)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(s)	t _i	t _f	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mM)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	
1			0,3	-	-		6,4	6,5	-	-	0,3					
2			0,3	1700	1		6,8	6,2	<0,2	0,28 (±0,01)	0,3					
3		H ₂ O ₂	0,3	1700	2		6,8	5,5	<0,2	0,25 (±0,04)	0,2					
4			0,6	1700	2		6,7	5,6	<0,2	<0,2	0,5					
5	AD		0,3	500	2	6,1	6,6	4,4	<0,2	0,26 (±0,06)	0,2					
6			0,3	500	2		3,1	3,1	<0,2	2,06 (±0,03)	0,2					
7			0,3	-	-		6,3	6,1	-	-	0,1					
8		S ₂ O ₈ ²⁻	0,3	1700	2		6,4	4,0	<0,2	0,49 (±0,02)	0,2					
9			0,6	1700	2		6,4	4,0	<0,2	0,32 (±0,01)	0,5					
10			1,2	1700	5	6,1	7,7	7,5	0,33 (±0,02)	0,72 (±0,03)	1,0	76,7	74,1	23,6	22,3	9,9
11		H ₂ O ₂	1,2	1700	5	36,6	7,7	7,6	0,26 (±0,02)	0,47 (±0,02)	0,9	78,4	69,9	23,2	22,4	8,7
12				1,2	1700	5	73,2	7,7	7,8	<0,2	0,24 (±0,02)	0,8	77,2	65,8	23,3	20,9
13	AR		1,2	1700	5	6,1	7,7	7,5	0,86 (±0,03)	2,27 (±0,05)	1,0	77,4	83,0	24,0	20,0	3,8
14		S ₂ O ₈ ²⁻	1,2	1700	5	36,6	7,7	7,5	0,38 (±0,05)	1,14 (±0,02)	0,9	78,7	68,0	21,4	21,7	3,7
15				1,2	1700	5	73,2	7,8	7,4	<0,2	0,49 (±0,02)	0,9	75,0	63,2	24,4	20,5

Abreviaturas: # - número de identificação do ensaio; AD - água desmineralizada; AR - água residual; CID - carbono inorgânico dissolvido; COD - carbono orgânico dissolvido; Fe_{DT} - ferro dissolvido total; PO₄³⁻ - fosfatos; t_i - início da reação; t_f - final da reação; TR - tempo de residência; ZRA - zona de reação anular.

4.2.1 Água Desmineralizada

Foram efetuados testes no FrMT com água desmineralizada fortificada com uma mistura dos 19 CPE selecionados no âmbito do projeto, com uma concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada composto, em modo contínuo ($Q_A = 30 \text{ L h}^{-1}$ e $TR = 6,1 \text{ s}$) e sob radiação UVC ($1,7 \pm 0,1 \text{ J s}^{-1}$), tendo-se avaliado a influência de algumas variáveis operacionais.

4.2.1.1 Efeito da concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 na ZRA

Inicialmente, foi analisada a eficiência da oxidação dos CPE na ausência de catalisador (ensaio #1), com radiação UVC e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}} = 0,3 \text{ mM}$ ($= 10 \text{ mg L}^{-1}$), tendo sido obtida apenas uma ligeira degradação de 2 dos 19 CPE testados ($\approx 30\%$ para CBZ-EPX e $\approx 40\%$ para DCF (Figura 12)). Os restantes CPE registaram variações $\leq 15\%$ nas concentrações medidas, consideradas variações normais da análise e, por isso, não assumidas como remoção dos contaminantes. A introdução do catalisador (ensaio #2), mesmo em baixas concentrações ($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}} = 1 \text{ mg L}^{-1}$), promoveu uma ligeira melhoria na degradação dos poluentes orgânicos, tendo-se obtido remoções de 20% a 40% para DRN, BSPL, CBZ-EPX e LSTN e uma oxidação de $\approx 70\%$ para o anti-inflamatório DCF.

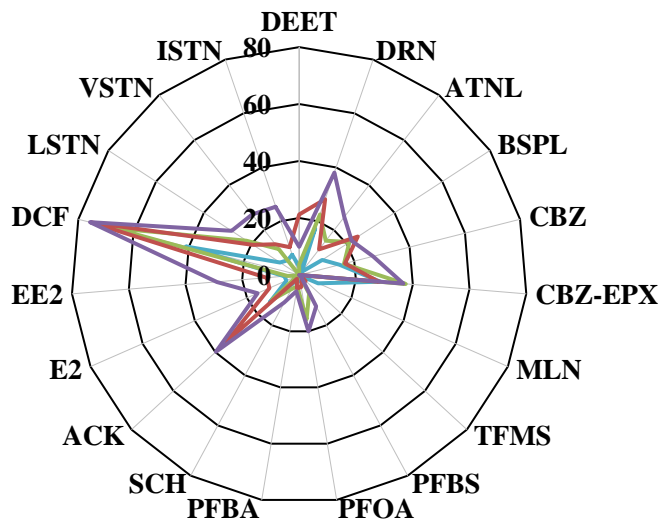


Figura 12 - Eficiências de remoção (%) obtidas para os 19 CPE ($[\text{CPE}]_{\text{inicial}} = 10 \mu\text{g L}^{-1}$ cada) em água desmineralizada, em condições de pH neutro, para avaliação do efeito da dose de catalisador ($[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}}$) e oxidante ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}}$): (—) ensaio #1 - $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}} = 0,3 \text{ mM}$; (—) ensaio #2 - $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}} = 1 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}} = 0,3 \text{ mM}$; (—) ensaio #3 - $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}} = 0,3 \text{ mM}$; (—) ensaio #4 - $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}} = 0,6 \text{ mM}$ (Condições operacionais: UVC = $1,7 \text{ J s}^{-1}$; TR = $6,1 \text{ s}$; mais detalhes consultar as Tabelas 12 e 13).

A duplicação da dose do catalisador entregue à ZRA (ensaio #3), mantendo a $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}}$, registou eficiências de degradação semelhantes para os 19 CPE e um ligeiro aumento para ACK

(Figura 12). Estes resultados sugerem que os benefícios do aumento da dose de Fe^{2+} no processo foto-Fenton podem ser contrabalançados pelo efeito prejudicial na diminuição da transmissão da luz devido à precipitação do ferro.

Por sua vez, a duplicação da $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ZRA}}$ (ensaio #4), mantendo a $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}}$, permitiu melhorar a eficiência de remoção de vários CPE (Figura 12). Totalizaram-se 11 contaminantes com remoções entre 20% a 40%, acrescentando 6 CPE (ATNL, CBZ, EE2, VSTN, ISTN e PFOA) aos 5 anteriormente removidos com metade da dose de H_2O_2 (neste caso, DRN, BSPL, CBZ-EPX, ACK e LSTN). A eficiência de degradação do DCF manteve-se em $\approx 75\%$. O aumento da concentração do oxidante, tal como previsto nas equações 7 e 9 do capítulo 2, é responsável pelo aumento da produção de radicais HO^\bullet que, por sua vez, promovem a degradação dos contaminantes orgânicos.

4.2.1.2 Efeito da concentração da solução *stock* de Fe^{2+} e pH

Na experiência efetuada com uma solução *stock* de catalisador menos concentrada ($500 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$, ensaio #5) foi observada uma melhoria significativa na eficiência de remoção dos contaminantes (Figura 13). Para além dos 8 CPE que mantiveram as remoções entre 20% a 40% verificadas no ensaio #4 (ATNL, BSPL, CBZ, ACK, LSTN, VSTN, ISTN e PFOA), 3 CPE registaram um aumento de remoção para 50% a 60% (DRN, CBZ-EPX e EE2), tendo sido registado um ligeiro aumento na degradação do DCF ($\approx 85\%$). Adicionalmente, foi verificada pela primeira vez a remoção do DEET ($\approx 25\%$) e E2 ($\approx 45\%$). Estes resultados podem ser explicados pela significativa acidificação da água desmineralizada a ser tratada, uma vez que o pH no final da reação (4,4) foi inferior ao obtido no ensaio #4 (5,5), conforme apresentado na Tabela 13. O decaimento do pH pode ser explicado pela ausência de alcalinidade da água desmineralizada juntamente com o aumento do fluxo da permeação da solução de catalisador (com pH de $2,0 \pm 0,1$), necessário para obter a mesma $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}}$ nos ensaios #4 e #5, de aproximadamente $0,6$ para $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ (de acordo com o descrito na Tabela 12, no Capítulo 3).

Foi também realizada uma experiência sob as condições ideais de pH para o processo foto-Fenton sendo que, para tal, a água desmineralizada foi previamente acidificada a pH próximo de 3 (ensaio #6). Tal como esperado, o desempenho do tratamento foi superior, tendo-se obtido não só um maior número de compostos a serem degradados (15 dos 19 CPE) mas também com maiores percentagens de remoção (Figura 13). É reconhecido por diversos autores (Pignatello et al. 2006, Fiorentino et al. 2021, Prete et al. 2021), que o pH ótimo para o processo foto-Fenton é $\approx 3,0$ uma vez que, a esta gama de pH, é evitada a precipitação do ferro e salvaguarda-se que os complexos

férricos mais foto-ativos são predominantes, proporcionando uma maior reatividade do sistema. Desta forma, constata-se na Tabela 13 para o ensaio #6, que as concentrações de ferro dissolvido total, $[\text{Fe}]_{\text{DT}}$, no efluente após o tratamento correspondem à concentração de ferro que estava a ser doseada pela membrana.

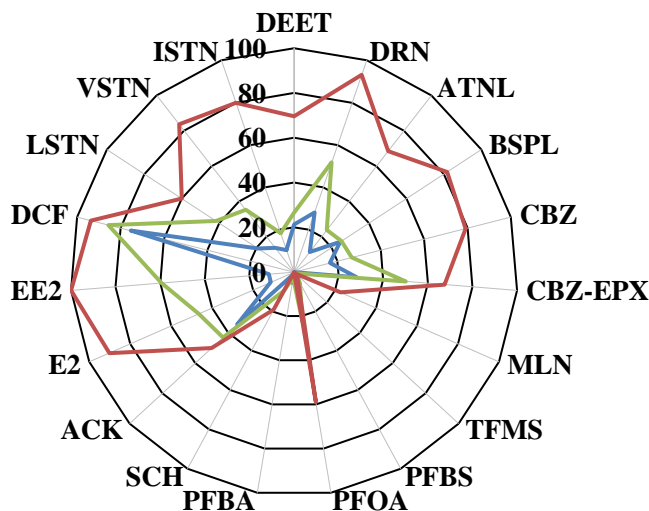


Figura 13 - Eficiências de remoção (%) obtidas para os 19 CPE ($[\text{CPE}]_{\text{inicial}} = 10 \mu\text{g L}^{-1}$ cada) em água desmineralizada, após processo de foto-Fenton, para avaliação do efeito da concentração da solução *stock* de catalisador: (—) $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{stock}} = 1700 \text{ mg L}^{-1}$; (—) $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{stock}} = 500 \text{ mg L}^{-1}$; e do pH do efluente: (—) água desmineralizada acidificada a pH 3,0. (Condições operacionais: $\text{UVC} = 1,7 \text{ J s}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}} = 2 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,3 \text{ mM} (= 10 \text{ mg L}^{-1})$; $\text{TR} = 6,1 \text{ s}$; mais detalhes consultar as Tabelas 12 e 13).

4.2.1.3 Foto-Fenton-like

Com o intuito de testar alternativas operacionais que permitam aumentar as eficiências de degradação dos CPE em condições de pH neutro, foram realizados ensaios na presença do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ como oxidante alternativo ao H_2O_2 e averiguada a influência de determinadas variáveis operacionais.

Inicialmente, foi testada a eficiência da fotólise do $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (ensaio #7), i.e., na ausência do catalisador e com $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,3 \text{ mM} (= 56 \text{ mg L}^{-1})$, tendo-se obtido remoções entre 20% a 40% para CBZ-EPX, ACK e LSTN, 40% a 60% para DEET, ATNL, BSPL e ISTN, e entre 60% a 80% para as hormonas, E2 e EE2, e DCF (Figura 14). Estas remoções são consideravelmente superiores quando comparadas com o processo UVC/ H_2O_2 (ensaio #1), podendo estar associadas às vantagens dos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ como: i) elevado potencial redox (2,5 – 3.1 V vs NHE, do inglês, *Normal Hydrogen Electrode*, face a 1,8 – 2,7 V vs NHE do radical HO^{\bullet}), a pH neutro (Xia et al. 2020); ii) tempo de semi-vida de 30 – 40 μs (face a 20 ns do radical HO^{\bullet}), o que permite um melhor contato com os compostos-alvo (Giannakis et al. 2021); iii) maior seletividade e elevada reatividade via transferência de eletrões

Resultados e Discussão

para compostos orgânicos contendo ligações insaturadas ou aromáticas (Guerra-Rodríguez et al. 2018).

A adição de baixas concentrações de catalisador ($[Fe^{2+}]_{ZRA} = 2 \text{ mg L}^{-1}$) apresenta resultados bastante promissores registrando a remoção $>80\%$ para 13 dos 19 CPE em estudo. Destaca-se também a remoção em 65% do PFOA (o único composto perfluorado de cadeia curta, CPF, a ser degradado) e em $\approx 70\%$ para a melamina. Os restantes 3 CPF, bem como a sacarina não apresentaram qualquer degradação. Ao duplicar a dose de $S_2O_8^{2-}$ mantendo a $[Fe^{2+}]_{ZRA} = 2 \text{ mg L}^{-1}$ (ensaio #8), não se verificaram diferenças na degradação para o conjunto dos 19 CPE (Figura 14), permanecendo a sacarina e os CPF extremamente resistentes ao processo oxidativo, com exceção do PFOA.

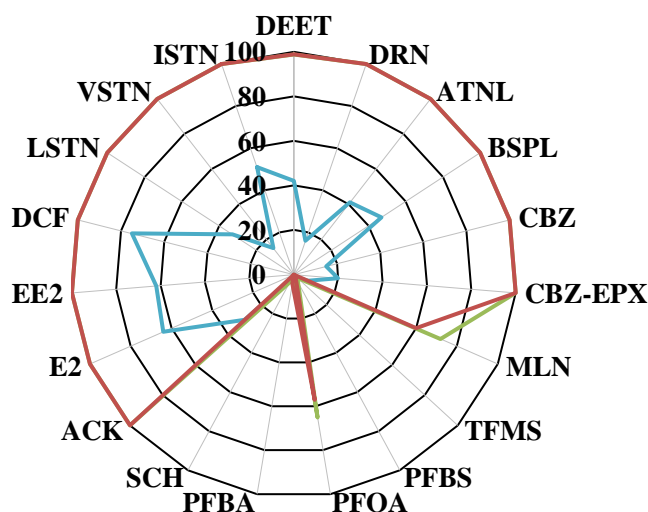


Figura 14 - Eficiências de remoção (%) obtidas para os 19 CPE ($[CPE]_{inicial} = 10 \mu\text{g L}^{-1}$ cada) em água desmineralizada, nos ensaios (—) #7 - $[S_2O_8^{2-}]_{ZRA} = 0,3 \text{ mM}$; (—) #8 - $[Fe^{2+}]_{ZRA} = 2 \text{ mg L}^{-1}$; $[S_2O_8^{2-}]_{ZRA} = 0,3 \text{ mM}$ e (—) #9 - $[Fe^{2+}]_{ZRA} = 2 \text{ mg L}^{-1}$; $[S_2O_8^{2-}]_{ZRA} = 0,6 \text{ mM}$. (Condições operacionais: $UVC = 1,7 \text{ J s}^{-1}$; $TR = 6,1 \text{ s}$; mais detalhes consultar as Tabelas 12 e 13).

Comparando os ensaios #3 e #8, i.e., em condições experimentais análogas usando H_2O_2 ou $S_2O_8^{2-}$, respectivamente, é inegável que o processo foto-Fenton-like apresenta resultados muito superiores, com remoções $>60\%$ para 15 dos 19 CPE (Figura 15). Para além das vantagens apontadas para os radicais $SO_4^{\bullet-}$, a maior eficiência do processo pode também dever-se à diminuição de pH que se verifica nos ensaios de foto-Fenton-like (Tabela 13), explicada pela formação de H^+ através da equação 15 e o consumo de OH^- via reação 16 (Chen et al. 2017). Também quando comparado com o foto-Fenton realizado a pH 3,0 (ensaio #6), o processo foto-Fenton-like continua a apresentar a melhor performance para a degradação dos CPE.

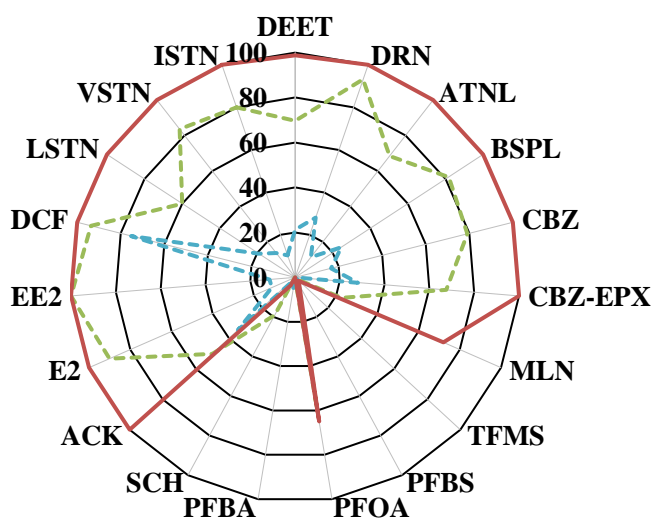
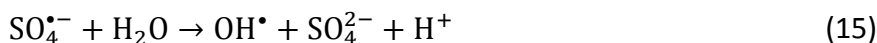


Figura 15 - Eficiências de remoção (%) obtidas para os 19 CPE ($[\text{CPE}]_{\text{inicial}} = 10 \mu\text{g L}^{-1}$ cada) em água desmineralizada, nos ensaios (---) #3 – foto-Fenton a pH neutro; (---) #6 – foto-Fenton a pH 3; (—) #8 – foto-Fenton-like a pH neutro. (Condições operacionais: $\text{UVC} = 1,7 \text{ J s}^{-1}$; $\text{TR} = 6,1 \text{ s}$; $[\text{oxidante}]_{\text{ZRA}} = 0,3 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}} = 2 \text{ mg L}^{-1}$; mais detalhes consultar as Tabelas 12 e 13).

Relativamente ao contaminante melamina, MLN, verifica-se que foi removida apenas nos ensaios de foto-Fenton-like, o que está de acordo com o reportado por Maurino et al. (2016), que aplica e compara diferentes POA e conclui que a MLN é degradada pelos radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ mas não reage com os radicais HO^{\bullet} . Por sua vez, a sacarina, SCH, exibiu elevada resistência à oxidação, não tendo sido removida em nenhuma das condições testadas a pH neutro, exceto no ensaio #6 ($\approx 30\%$). De igual modo, os CPF revelaram-se extremamente resistentes à oxidação em todas as condições testadas, o que estará associado à elevada energia da ligação carbono-flúor, C-F, (154 kcal/mol) (Tang et al. 2012, Liu et al. 2015). Dos 4 CPF em estudo apenas o PFOA apresentou alguma degradação nos diferentes ensaios testados (em particular nos ensaios #6, #8 e #9). Liu et al. (2013) constatou que a reação de decomposição é provavelmente iniciada por transferência de elétrons do PFOA para o Fe^{3+} , formando Fe^{2+} e um radical carboxílico orgânico instável. Comparativamente com os 4 CPF selecionados, o PFOA é o composto que apresenta a maior cadeia (C8) (ver Tabela 7 do Capítulo 3), o que pode estar associado à degradação deste contaminante uma vez que é expectável a diminuição das cinéticas de reação com a diminuição da cadeia carbónica (Zhuo et al. 2012).

4.2.2 Água Residual

Utilizando o FrMT foi também avaliado o foto-tratamento de uma água residual recolhida de uma ETAR após o tratamento secundário, igualmente fortificada com $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada um dos 19 CPE elegidos no âmbito do projeto NOR-WATER. Neste caso, em todos os ensaios o valor médio do pH inicial da água residual foi de $7,72 \pm 0,04$, tendo sido aplicada uma dose de $5 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$ e de $1,2 \text{ mM}$ de oxidante, sob radiação UVC ($1,7 \pm 0,1 \text{ J s}^{-1}$). Quando aplicado o processo de foto-Fenton (ensaio #10), foi obtida uma oxidação entre 20% a 40% para PFOA, ACK, DCF e CBZ-EPX e >80% para as hormonas (Figura 16). A aplicação do processo de foto-Fenton-like (ensaio #13), permitiu uma ligeira melhoria no tratamento da água residual, aumentando o número de contaminantes removidos entre 20% a 40%, neste caso ATNL, BSPL, CBZ, CBZ-EPX, ACK, LSTN e VSTN, aumentando a remoção para o PFOA e o DCF, entre 40% a 60%, e >80% para as hormonas (Figura 16).

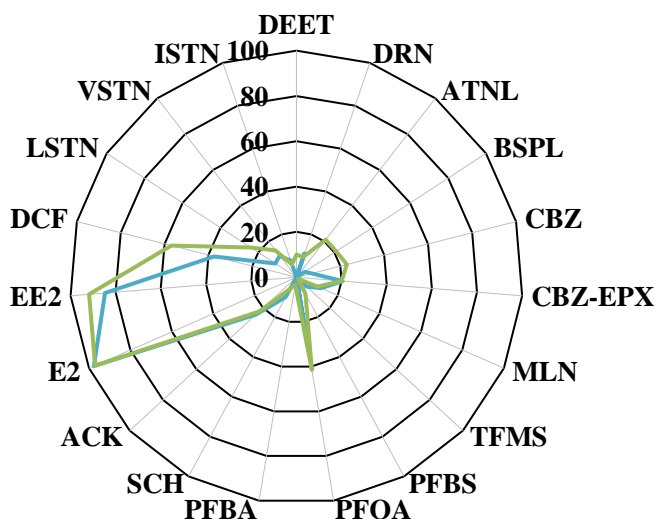


Figura 16 - Eficiências de remoção (%) obtidas para os 19 CPE ($[\text{CPE}]_{\text{inicial}} = 10 \mu\text{g L}^{-1}$ cada) em água residual, em condições de pH neutro, para os tratamentos com foto-Fenton e foto-Fenton-like : (—) ensaio #10 – foto-Fenton e (—) ensaio #13 – foto-Fenton-like (Condições operacionais: UVC = $1,7 \text{ J s}^{-1}$; TR = $6,1 \text{ s}$; $[\text{oxidante}]_{\text{ZRA}} = 0,3 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{ZRA}} = 2 \text{ mg L}^{-1}$; mais detalhes consultar as Tabelas 12 e 13).

Quando comparado com os resultados obtidos em água desmineralizada (ensaios #4 e #8, para foto-Fenton e foto-Fenton-like, respetivamente), onde se aplicaram doses de catalisador e oxidante menores, os ensaios realizados com a água residual registam uma diminuição global da eficiência de remoção dos CPE. Nos ensaios onde foi operado o processo foto-Fenton (ensaios #4 e #10, para água desmineralizada e água residual, respetivamente), a maioria dos CPE apresentou eficiências de remoção inferiores no tratamento da água residual, em particular DRN, ATNL, BSPL, CBZ, CBZ-EPX, ACK e os bloqueadores do recetor Angiotensina II (LSTN, VSTN e ISTN). No entanto,

foram obtidas eficiências de degradação superiores para PFOA ($\approx 30\%$) e para as hormonas ($>80\%$) nos ensaios com água residual. Nos ensaios com o processo foto-Fenton-like, a diminuição da oxidação dos CPE no tratamento com água residual foi ainda mais evidente.

A eficácia da degradação dos CPE pelos diversos POA é amplamente influenciada pelos parâmetros físico-químicos da matriz do efluente que se pretende tratar (López-Vinent et al. 2021). A matriz real é composta por MON, e iões inorgânicos, como iões carbonato/bicarbonato e fosfatos entre outros, que através de reações paralelas consomem os radicais oxidantes afetando a eficiência na oxidação dos contaminantes alvo (Ghauch et al. 2015, Silva et al. 2021). Assim, e contrariamente ao constatado nos ensaios com água desmineralizada, na matriz de água residual não foram verificados decréscimos significativos no pH do efluente ($7,4 \leq \text{pH final} \leq 7,8$, ver Tabela 13). Isto estará relacionado com o efeito tampão devido à alcalinidade da água residual que, por sua vez, está associada ao teor de matéria carbonácea inorgânica ($\text{CID} = 77 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$, ver tabela 10 do Capítulo 3) e, conseqüentemente, com a presença dos iões carbonato e bicarbonato no efluente que também promovem impactes negativos atuando como *scavengers* dos radicais oxidativos (López-Vinent et al. 2021), como detalhado na subsecção 2.3.4 do Capítulo 2. Nesta gama de valores de pH é expectável uma elevada precipitação do ferro sob a forma de hidróxido de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, como verificado no diagrama de especiação do ferro na Figura 3 do Capítulo 2, aumentando a turvação da água a tratar e, conseqüentemente, afetando negativamente a transmissão de radiação para o tratamento (Rahim Pouran et al. 2014). A referir que a presença de PO_4^{3-} na matriz real é também uma forte promotora da precipitação do ferro, através da formação do fosfato de ferro (III), FePO_4 , como demonstra a equação 17 ($K_{ps} = 1,3 \times 10^{-22}$ a 25°C) (Thistleton et al. 2002, Díaz-Angulo et al. 2021).



O $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sal utilizado para a preparação da solução catalítica empregue nos ensaios, é um dos precipitantes comumente aplicados na remoção do fósforo. Este apresenta diversas vantagens face aos demais, como ser o mais barato, apresentar uma baixa razão molar teórica para a remoção do fósforo e o pH ótimo se situar próximo do pH das águas residuais (entre 7,2 a 8,0) (Do et al. 2012). Tendo em consideração a estequiometria molar de 1:1 (equação 16), $4 \text{ mg PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ viabiliza a precipitação de $2,35 \text{ mg Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$, o que conduz à redução da disponibilidade do catalisador e aumento da turvação do efluente, comprometendo a eficiência do tratamento (Díaz-Angulo et al. 2021). Considerando a $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{precipitado}}$ no ensaio #10 teremos a possível precipitação de $5,6 \text{ mg Fe}^{3+}$

L^{-1} , valor superior à dose de catalisador adicionada, mas que corresponde, de grosso modo, à soma do ferro adicionado por permeação com o ferro apresentado pela água residual (Tabela 10, Capítulo 3).

Carra et al. (2013), Díaz-Angulo et al. (2021) e Nogueira et al. (2017) também realçaram a problemática promovida pela presença de fosfatos nas águas residuais nas suas investigações (informações detalhadas na Tabela 4 e 6 do Capítulo 1). Segundo Carra et al. (2013), a presença de íons orgânicos, nomeadamente os fosfatos, atrasaram o processo foto-Fenton pelo que foi necessário adicionar mais ferro para completar as reações de degradação. Por sua vez, nos ensaios desenvolvidos com água desmineralizada foi obtida uma mineralização final de 60% dos pesticidas em estudo (apresentados na Tabela 6 do Capítulo 2), enquanto nos testes com água residual foi obtida uma mineralização final de 49%. Nos estudos de Díaz-Angulo et al. (2021), a presença de PO_4^{3-} na água residual e conseqüente precipitação do catalisador também impactou a eficiência do foto-Fenton na degradação do antibiótico amoxicilina. Por sua vez, a investigação de Nogueira et al. (2017) centrou-se na aplicação de complexos foto-ativos de ferrioxalato (relação molar de ferro/oxalato de 1:3), usando baixos teores de ferro como estratégia para conduzir a reação de foto-Fenton a condições de pH próximo do neutro, aplicados na oxidação do antibiótico levofloxacina. Foi registada uma redução da eficiência na degradação da levofloxacina e da mineralização na água residual, comparado ao foto-tratamento em água ultrapura, e que pode ser atribuída à precipitação do composto $FePO_4$ que, segundo o autor, afetou significativamente a taxa de reação ($k_{LEV,ultrapura} = 4,7 \pm 0,5 L kJ^{-1}$ e $k_{LEV,real} = 2,6 \pm 0,2 L kJ^{-1}$).

Pela análise da Tabela 13, é também possível verificar que a concentração de fosfato precipitado foi 2,6 vezes superior no tratamento com o H_2O_2 (ensaio #10) quando comparado com o processo foto-Fenton-*like* (ensaio #13). Por sua vez, os resultados de ferro dissolvido no final do tratamento com foto-Fenton-*like* foram superiores, 2,7 a 3,2 vezes para $[Fe^{2+}]$ e $[Fe]_{DT}$, respetivamente, quando comparado com o foto-Fenton. Assim, e de acordo com a equação 3, é possível assumir maior predominância da precipitação do Fe^{3+} sob a forma de $FePO_4$ nos ensaios com o processo foto-Fenton. Adicionalmente, foram observadas diferenças na tonalidade da membrana no final de cada foto-tratamento (Figura 17), que sugerem uma menor precipitação ao longo da mesma para o processo foto-Fenton-*like*.

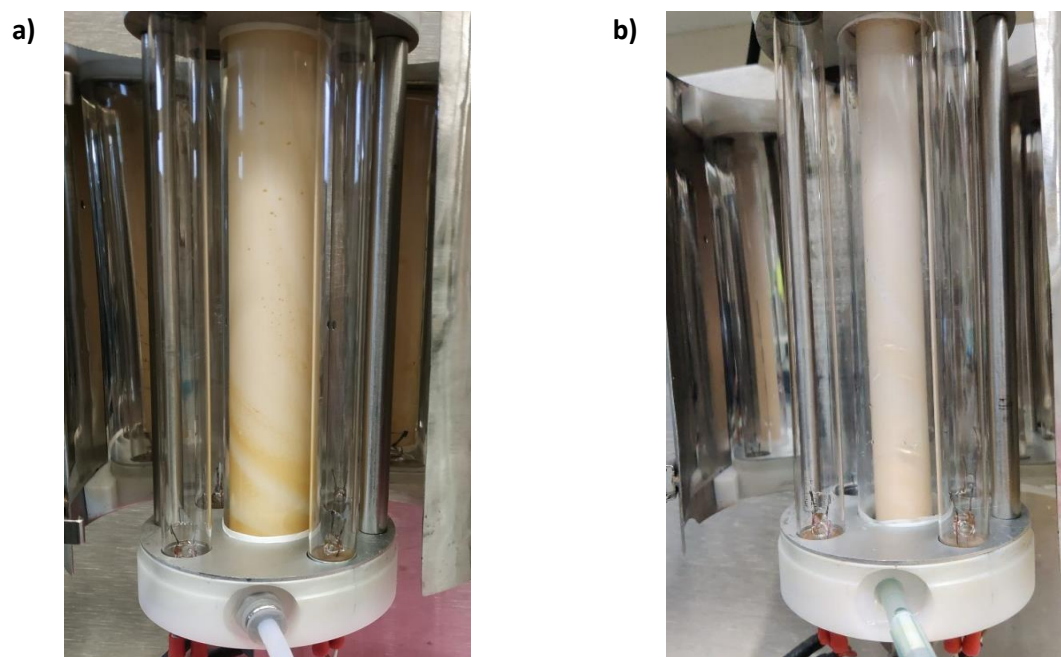


Figura 17 - Fotografias da membrana após o (a) ensaio #10 – foto-Fenton e (b) ensaio #13 – foto-Fenton-like (Condições operacionais detalhadas nas Tabelas 12 e 13).

4.2.3 Efeito do tempo de residência

Para otimizar o desempenho do reator na degradação dos CPE em efluentes reais, foi testada a recirculação parcial do efluente com diferentes razões de alimentação/recirculação (Q_A/Q_R), aumentando o TR de 6,1 para 36,6 s e 72,3 s, ou seja, 6 e 12 vezes superior, respetivamente, mantendo as mesmas concentrações de oxidante ($[H_2O_2]_{ZRA} = [S_2O_8^{2-}]_{ZRA} = 1,2 \text{ mM}$) e catalisador ($[Fe^{2+}]_{ZRA} = 5 \text{ mg L}^{-1}$).

Foi observado um aumento do desempenho do foto-tratamento na remoção dos contaminantes, tanto para o processo foto-Fenton como foto-Fenton-like, tendo-se obtido eficiências de remoção superiores quanto maior o TR (Figura 18). Com o aumento do TR em 12 vezes, no tratamento com o processo foto-Fenton (ensaio #10 e #12 – Figura 18a), foram observadas degradações para vários CPE não removidos anteriormente como, o DEET, ATNL, BSPL, CBZ e VSTN e ISTN, com remoções >40%, e o DRN e o LSTN, ambos >60%. Enquanto a remoção do PFOA manteve valores relativamente baixos (20%), o aumento do TR melhorou a oxidação da CBZ-EPX (>70% de remoção), ACK e DCF (ambos >80%). Por sua vez, no tratamento com o processo foto-Fenton-like (comparando os ensaios #13 e #15 – Figura 18b), para além da melhoria genericamente similar à verificada com o processo foto-Fenton (entre os ensaios #10 e #12), o PFBS e a MLN registaram uma ligeira degradação (16% e 19%, respetivamente). Assim, é possível induzir que o

processo foto-Fenton-*like* obteve resultados mais promissores, com oxidações >60% para 10 dos 19 CPE e >70% para 7 dos 19 CPE, em contraposição com o processo foto-Fenton com degradações >60% para 7 dos 19 CPE e >70% para 5 dos 19 CPE.

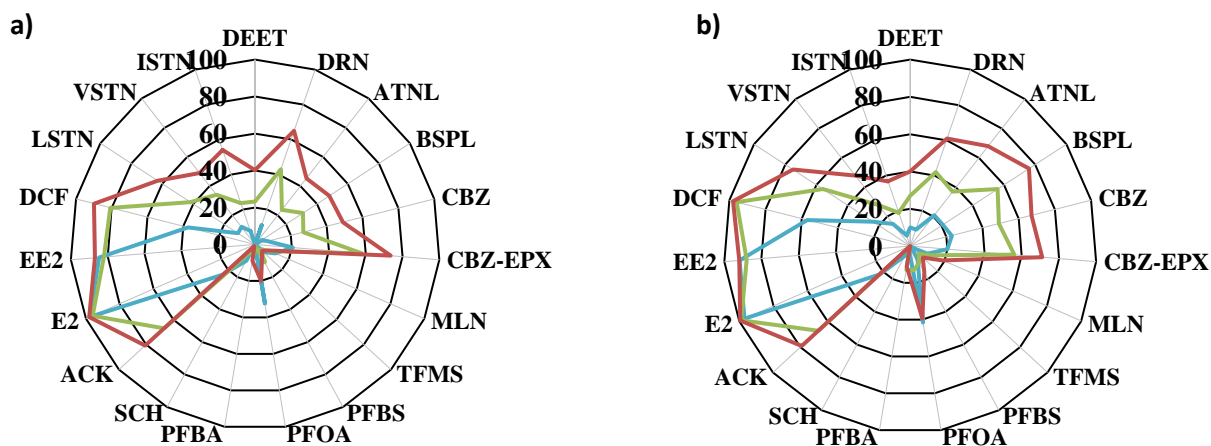


Figura 18 - Eficiências de remoção (%) obtidas para os 19 CPE ([CPE]_{inicial} = 10 µg L⁻¹ cada) em água residual, após tratamento pelo a) processo foto-Fenton (ensaios #10 a 12) e b) processo foto-Fenton-*like* (ensaios #13 a 15), para avaliação do TR (—) 6,1 s, (—) 36,6 s e (—) 73,2 s. (Condições operacionais: [Fe²⁺]_{ZRA} = 5 mg L⁻¹; [Oxidante]_{ZRA} = 1,2 mM; mais detalhes consultar as Tabelas 12 e 13).

O aumento do TR é acompanhado por uma diminuição da [oxidante]_{residual} presente no efluente tratado, assim como pelo decréscimo da [Fe²⁺] e [Fe]_{DT} residuais (Tabela 13). No entanto, como já discutido, nos tratamentos com o processo foto-Fenton-*like* foram registradas [Fe²⁺] e [Fe]_{DT} residuais superiores e, simultaneamente, menores [PO₄³⁻]_{precipitado} quando comparado com os tratamentos com foto-Fenton.

4.3 Comparação com a literatura

No estudo desenvolvido por Arzate et al. (2017), o processo de foto-Fenton foi aplicado num reator tipo *raceway pond*, operado de forma contínua e sob radiação solar, para a degradação de diversos CPE variando o TR entre 20, 40 e 80 min. As concentrações de catalisador e oxidante foram, respetivamente, 5,5 mg Fe²⁺ L⁻¹ e 30 mg H₂O₂ L⁻¹ (=0,9 mM). Dos diferentes CPE estudados, é dada ênfase ao ATNL, CBZ, SCH e ACK, uma vez que também foram alvo de estudo na presente dissertação. À semelhança dos resultados da presente dissertação e tal como constatado na Tabela 14, o aumento do TR é acompanhado por um incremento da degradação dos CPE. Comparativamente, constata-se que Arzate et al. (2017) obteve maiores eficiências de remoção

para os compostos avaliados, salientando-se a remoção da SCH. Todavia, importa salientar que o processo foi operado a pH 2,8 e, simultaneamente, os TR experimentados foram bastante superiores aos testados neste trabalho.

Klamerth et al. (2013) comparou três alternativas para operar o processo foto-Fenton, nomeadamente a pH 3, a pH neutro com adição de ácidos húmicos (10 mg L^{-1}) e a pH neutro com a adição de EDDS ($0,2 \text{ mM}$), com o intuito de degradar 22 CPE presentes em águas residuais municipais, usando reatores solares CPC à escala piloto. O ATNL, DCF e DRN foram alvo desse estudo. Comparativamente com os resultados obtidos na presente dissertação, e tendo em consideração o TR pouco superior a 1 min, é possível admitir que: i) no caso do DCF foi igualmente obtida uma remoção quase completa deste anti-inflamatório e ii) remoções bastante promissoras para o DRN e ATNL (Tabela 14).

De la Cruz et al. (2013), investigou também a remoção de 22 CPE presentes numa água residual municipal num reator com 37 L de capacidade, sob radiação de lâmpadas de mercúrio (UV_{254}). Foram estudadas diferentes tecnologias nomeadamente UV_{254} , $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{UV}_{254}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$, todos sem manipulação do pH. Foi avaliada a interferência de diferentes variáveis, tais como, o caudal do efluente (2 e $14 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$), concentração do oxidante (20 a 50 mg L^{-1}) e concentração de catalisador (0 a 4 mg L^{-1}). Das 22 substâncias em estudo, a CBZ, o DCF e o ATNL foram comuns à investigação desenvolvida nesta dissertação, estando os principais resultados obtidos apresentados na Tabela 14. Ao contrário dos resultados registados nesta dissertação, a fotólise do H_2O_2 foi o processo que apresentou eficiências de remoção superiores sendo que, quanto maior a concentração de oxidante, melhores eficiências de degradação foram registadas. A adição de ferro não melhorou a eficiência do foto-tratamento, até pelo contrário, uma vez que a degradação dos compostos foi, na maioria das vezes, inferior com a adição do catalisador.

O estudo desenvolvido por Lofrano et al. (2021) investigou 30 CPE presentes em águas residuais de origem hospitalar, 7 dos quais em comum com os poluentes estudados nesta dissertação, nomeadamente ATNL, BSPL, LSTN, VSTN, ISTN, CBZ e DEET. Foi aplicado o processo foto-Fenton solar a pH neutro com adição do EDDS sendo posteriormente comparado com outros POA solar, tais como, solar/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e solar/ H_2O_2 . Tal como apresentado na Tabela 14, o processo foto-Fenton foi bastante eficaz na remoção dos CPE. Com o sistema solar/ H_2O_2 as remoções foram significativamente reduzidas, mas superiores às eficiências de degradação dos 7 CPE quando aplicado o processo solar/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ que, contrariamente aos resultados obtidos nesta dissertação, foram obtidas oxidações desprezáveis (exceto para a CBZ) (Tabela 14).

Tabela 14 - Comparação dos resultados obtidos com estudos encontrados na literatura.

Referência	CECs em comum	Metodologia	Condições operacionais	Principais Resultados	Comparação com os resultados da presente dissertação
(Arzate et al. 2017)	ATNL, CBZ, SCH e ACK	Foto-Fenton a pH ácido	Água residual; Reator tipo <i>raceway pond</i> (Escala piloto); pH=2,8; [Fe ²⁺] = 5,5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 30 mg L ⁻¹ ; Radiação solar	89%, 86 %, 44% e 76% de remoção para ATNL, CBZ, SCH e ACK, respectivamente após 20 min 94%, 91%, 56% e 78% de remoção para ATNL, CBZ, SCH e ACK, respectivamente após 40 min 96%, 93%, 62% e 86% de remoção para ATNL, CBZ, SCH e ACK, respectivamente após 40 min	45%, 49% e 81% de remoção para ATNL, CBZ e ACK, respectivamente, com o processo foto-Fenton e 63%, 67 % e 79% de remoção para ATNL, CBZ e ACK, respectivamente, com o processo foto-Fenton-like, após 73 s. A SCH não foi removida em ambos os ensaios.
(Klamerth et al. 2013)	ATNL, DCF, DRN	Foto-Fenton a pH ácido	Água residual; Coletor parabólico composto (Escala piloto); pH = 3; [Fe ³⁺] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹ ; Radiação Solar	98,3%-100% de remoção para os CPE após 60 min.	90% e 98% de remoção para o DCF com o processo foto-Fenton e Foto-Fenton-like e remoções >60% para DRN e ATNL para ambos os processos, após 73 s.
		Adição de produtos químicos - Fe ³⁺ -Ácidos Húmicos (AH)	Água residual; Coletor parabólico composto (Escala piloto); pH = 6,5; [Fe ³⁺] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹ ; [AH] = 10 mg L ⁻¹ ; Radiação Solar		
		Adição de produtos químicos - Fe ³⁺ -EDDS	Água residual; Coletor parabólico composto (Escala piloto); pH = 6,5; [Fe ³⁺] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 50 mg L ⁻¹ ; [EDDS] = 0,2 mM; Radiação Solar		
(De La Cruz et al. 2013)	CBZ, DCF e ATNL	Adição de sais de ferro em baixas concentrações	Água residual; Reator cilíndrico (Wedecco); pH=6-7; [Fe ²⁺] = 0-4 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 20-50 mg L ⁻¹ ; Q _{efluente} =2-14 m ³ h ⁻¹ ; TH = 10, 22 e 33 s; Lâmpadas de mercúrio - 254 nm	93%-100%, 48%-99% e 49%-99% de remoção para DCF, CBZ e ATNL, respectivamente, em menos de 1 min.	27%, 81% e 24% de remoção para CBZ, DCF e ATNL, respectivamente, para o processo foto-Fenton e 23%, 96% e 37% de remoção para CBZ, DCF e ATNL, respectivamente, para o processo foto-Fenton-like após 36 s.
(Lofrano et al. 2021)	ATNL, BSPL, LSTN, VSTN, ISTN, CBZ e DEET	Adição de produtos químicos – Fe ²⁺ -EDDS	Água residual hospitalar; Reator de tanque agitado; pH=7,5; [Fe ²⁺] = 0,1 mM; [EDDS] = 0,2 mM; [H ₂ O ₂] = 2,7 mM; Radiação solar	70%-100% de remoção para os CPE após 60 min.	40%-63% e 19%-76% de remoção dos CPE para o processo foto-Fenton e foto-Fenton-like após 73 s.
		Luz solar/H ₂ O ₂	Água residual hospitalar; Reator de tanque agitado; pH=7,5; [H ₂ O ₂] = 2,7 mM; Radiação solar	23%-48% de remoção para os CPE após 60 min.	
		Luz solar/S ₂ O ₈ ²⁻	Água residual hospitalar; Reator de tanque agitado; pH=7,5; [S ₂ O ₈ ²⁻] = 1,48 mM; Radiação solar	40% de remoção para a CBZ após 60 min. Os restantes CPE não foram degradados.	

5. CONCLUSÕES

Este capítulo apresenta um resumo das principais conclusões obtidas ao longo do desenvolvimento do presente estudo.

Um foto-reator de membrana tubular, operado em contínuo e com dosagem radial de Fe^{2+} , foi aplicado para promover o processo foto-Fenton a pH neutro na oxidação de 19 CPE ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada composto) em águas residuais urbanas.

De acordo com os resultados obtidos é possível concluir que a utilização de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ enquanto oxidante alternativo ao H_2O_2 , promovendo a geração de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (mais seletivo) em lugar dos radicais HO^\bullet , apresenta maior eficiência na remoção dos contaminantes avaliados e, em particular para a melamina. Quando testada a água residual, a eficiência do foto-tratamento diminui de forma significativa, quando comparado com a água desmineralizada, independentemente do oxidante usado, devido à presença de espécies orgânicas e inorgânicas, que atuam como *scavengers* dos radicais oxidativos e filtros à passagem da radiação UVC. Destaca-se a precipitação do ferro devido à presença de fosfatos no efluente que, não só diminui a concentração de ferro dissolvido como aumenta a turvação no sistema. Comparativamente ao H_2O_2 , a utilização de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ diminui a ocorrência de precipitação de fosfato férrico. O aumento do tempo de residência de 6,1 s para 73,2 s, demonstra-se essencial para aumentar o nível de degradação dos CPE, bem como, amplificar o número de CPE que apresentam degradação na água residual. As hormonas E2 e EE2 assim como o anti-inflamatório DCF foram os contaminantes mais facilmente removidos na generalidade dos foto-tratamentos. Por sua vez, a sacarina e 3 dos compostos perfluorados em análise (PFBS, TFMS e PFBA), estes provavelmente devido à elevada energia da ligação carbono-flúor, provaram ser extremamente resistentes em todas as condições estudadas.

Em comparação com os resultados obtidos por outras estratégias para operar o foto-Fenton em condições de pH neutro, onde normalmente são empregues TR de 0,5 a 1 hora, conclui-se que a aplicação do FrMT com dosagem radial do Fe^{2+} e TR pouco superior a 1 minuto, apresenta resultados promissores na remoção de diversos CPE em água residual (oxidação >60% para 10 dos 19 CPE e >70% para 7 dos 19 CPE). A configuração inovadora deste foto-reator, permitindo a distribuição axial e radial da solução *stock* de Fe^{2+} que é alimentada através da membrana e possui carácter fortemente ácido, possibilita a conversão eficaz de Fe^{3+} a Fe^{2+} que, em contacto com a radiação UVC minimiza, em alguma extensão, a precipitação do ferro nos locais próximos da membrana aumentando, conseqüentemente, a formação de radicais oxidativos.

6. LIMITAÇÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo são destacadas as principais limitações encontradas ao longo do presente estudo assim como perspectivas e sugestões para trabalhos futuros.

Limitações e trabalhos futuros

Foram reconhecidas algumas limitações que comprometeram, de forma direta ou indireta, os trabalhos da presente dissertação, bem como algumas questões que poderão ser endereçadas em trabalhos futuros.

Devido ao tempo de espera dos resultados das análises aos 19 CPE, realizadas na Universidade de Santiago de Compostela (parceiro do projeto NOR-WATER), o planeamento dos ensaios futuros a realizar foram condicionados uma vez que, na maioria das vezes, estes eram dependentes dos resultados antecedentes. A caracterização da água residual aplicada nos foto-tratamentos não foi pormenorizada, nomeadamente a quantificação de iões inorgânicos (como cloretos, sulfatos, entre outros) no entanto, oportunamente, será ainda efetuada para melhoria da discussão dos resultados obtidos. Sugere-se a realização da precipitação dos fosfatos presentes na água residual previamente ao foto-tratamento, a fim de minimizar a ocorrência da precipitação do ferro. Adicionalmente, poderá ser oportuno aumentar a concentração da dose de catalisador adicionada, no entanto, antecipa-se a formação de maior concentração de precipitados de ferro (e conseqüente aumento da turvação). Além disso, é necessário certificar que a concentração de ferro no efluente à saída do reator cumpre os valores limite de descarga definidos na legislação em vigor (2 mg L^{-1} de acordo com o anexo XVIII do Decreto-Lei nº 236/98). Adicionalmente, e para aferir o impacte na eficiência do processo na oxidação dos 19 CPE, sugere-se uma adaptação do sistema para permitir que, à semelhança do oxidante e do efluente, a injeção do catalisador ocorra à entrada do reator.

7. BIBLIOGRAFIA

- Ahile, U. J., R. A. Wuana, A. U. Itodo, R. Sha'Ato and R. F. Dantas (2020). "A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies." Science of The Total Environment **710**: 134872.
- Almeida, A. V. M. (2017). Degradação de poluentes emergentes em águas através de processos integrados com ozono. Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Andrew D Eaton, L. S. C., Arnold E Greenberg, Mary Ann H Franson, (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater.
- Arzate, S., M. C. Campos-Mañas, S. Miralles-Cuevas, A. Agüera, J. L. García Sánchez and J. A. Sánchez Pérez (2020). "Removal of contaminants of emerging concern by continuous flow solar photo-Fenton process at neutral pH in open reactors." Journal of Environmental Management **261**: 110265.
- Arzate, S., J. L. García Sánchez, P. Soriano-Molina, J. L. Casas López, M. C. Campos-Mañas, A. Agüera and J. A. Sánchez Pérez (2017). "Effect of residence time on micropollutant removal in WWTP secondary effluents by continuous solar photo-Fenton process in raceway pond reactors." Chemical Engineering Journal **316**: 1114-1121.
- Babuponnusami, A. and K. Muthukumar (2014). "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment." Journal of Environmental Chemical Engineering **2**(1): 557-572.

Bibliografia

- Barbosa, M. O., N. F. F. Moreira, A. R. Ribeiro, M. F. R. Pereira and A. M. T. Silva (2016). "Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495." Water Research **94**: 257-279.
- Boczka, G. and A. Fernandes (2017). "Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review." Chemical Engineering Journal **320**: 608-633.
- Bokare, A. D. and W. Choi (2014). "Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes." Journal of Hazardous Materials **275**: 121-135.
- Bourgin, M., B. Beck, M. Boehler, E. Borowska, J. Fleiner, E. Salhi, R. Teichler, U. von Gunten, H. Siegrist and C. S. McArdell (2018). "Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products." Water Research **129**: 486-498.
- Cabrera-Reina, A., S. Miralles-Cuevas, J. A. Sánchez Pérez and R. Salazar (2021). "Application of solar photo-Fenton in raceway pond reactors: A review." Science of The Total Environment **800**.
- Carra, I., J. L. Casas López, L. Santos-Juanes, S. Malato and J. A. Sánchez Pérez (2013). "Iron dosage as a strategy to operate the photo-Fenton process at initial neutral pH." Chemical Engineering Journal **224**: 67-74.
- Cartaxo, A. d. S. B., M. V. d. C. Albuquerque, M. C. C. d. Paula e Silva, R. M. M. Rodrigues, R. d. O. Ramos, J. R. Sátiro, W. S. Lopes and V. D. Leite (2020). "Contaminantes Emergentes Presentes Em Águas Destinadas Ao Consumo Humano: Ocorrência, Implicações E Tecnologias De Tratamento." Brazilian Journal of Development **6(8)**: 61814-61827.
- Castellanos, R. M., J. Paulo Bassin, M. Dezotti, R. A. R. Boaventura and V. J. P. Vilar (2020). "Tube-in-tube membrane reactor for heterogeneous TiO₂ photocatalysis with radial addition of H₂O₂." Chemical Engineering Journal **395**.
- Castro, S. M. O. d. (2014). Otimização de reator semi-contínuo piloto para tratamento de efluentes por oxidação química com reagente de Fenton. Mestrado Integrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Chai, F., K. Li, C. Song and X. Guo (2016). "Synthesis of magnetic porous Fe₃O₄/C/Cu₂O composite as an excellent photo-Fenton catalyst under neutral condition." Journal of Colloid and Interface Science **475**: 119-125.
- Chen, B.-Y., C.-C. Hsueh, Y.-F. Xia and J.-M. Hong (2017). "Kinetic study of Reactive Black 5 degradation by Fe²⁺/S₂O₈²⁻ process via interactive model-based response surface methodology." Water Science and Technology **76(7)**: 1754-1769.

- Clarizia, L., D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta and R. Andreozzi (2017). "Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review." Applied Catalysis B: Environmental **209**: 358-371.
- Costa, E. P., M. Roccamante, P. Plaza-Bolaños, I. Oller, A. Agüera, C. C. Amorim and S. Malato (2021). "Aluminized surface to improve solar light absorption in open reactors: Application for micropollutants removal in effluents from municipal wastewater treatment plants." Science of The Total Environment **755**.
- De la Cruz, N., L. Esquiús, D. Grandjean, A. Magnet, A. Tungler, L. F. de Alencastro and C. Pulgarín (2013). "Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant." Water Research **47**(15): 5836-5845.
- Decisão UE 2015/495 (2015). Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão de 20 de março de 2015 que estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, Jornal Oficial da União Europeia nº L 78 de 24/03/2015 p. 40-42.
- Decisão UE 2018/840 (2018). Decisão de Execução (UE) 2018/840 da Comissão, de 5 de junho de 2018, que estabelece uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, e que revoga a Decisão de Execução (UE) 2015/495 da Comissão, Jornal Oficial da União Europeia nº L 141 de 07/06/2018 p. 9-12.
- Decisão UE 2020/1161 (2020). Decisão de Execução (EU) 2020/1161 da Comissão de 4 de agosto de 2020 que estabelece uma lista de vigilância das substâncias a monitorizar a nível da União no domínio da política da água, nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, Jornal Oficial da União Europeia nº L 257 de 06/08/2020 p. 32-35.
- Dell'Arciprete, M. L., J. M. Soler, L. Santos-Juanes, A. Arques, D. O. Mártire, J. P. Furlong and M. C. Gonzalez (2012). "Reactivity of neonicotinoid insecticides with carbonate radicals." Water Research **46**(11): 3479-3489.
- Deng, F., H. Shi, Y. Guo, X. Luo and J. Zhou (2021). "Engineering paths of sustainable and green photocatalytic degradation technology for pharmaceuticals and organic contaminants of emerging concern." Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry **29**.
- Dias, I. N., B. S. Souza, J. H. O. S. Pereira, F. C. Moreira, M. Dezotti, R. A. R. Boaventura and V. J. P. Vilar (2014). "Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions." Chemical Engineering Journal **247**: 302-313.

Bibliografia

- Díaz-Angulo, J., S. Cotillas, A. I. Gomes, S. M. Miranda, M. Mueses, F. Machuca-Martínez, M. A. Rodrigo, R. A. R. Boaventura and V. J. P. Vilar (2021). "A tube-in-tube membrane microreactor for tertiary treatment of urban wastewaters by photo-Fenton at neutral pH: A proof of concept." Chemosphere **263**: 128049.
- Diretiva 2000/60/CE (2000). Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro de 2000, que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água, Jornal Oficial nº L 327 de 22/12/2000 p. 0001 - 0073.
- Diretiva 2008/105/CE (2008). Directiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Dezembro de 2008 , relativa a normas de qualidade ambiental no domínio da política da água, que altera e subsequentemente revoga as Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE do Conselho, e que altera a Directiva 2000/60/CE, Jornal Oficial da União Europeia nº L 348 de 24/12/2008 p. 84-97.
- Diretiva 2013/39/UE (2013). Diretiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de agosto de 2013 , que altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água Jornal Oficial da União Europeia nº L 226 de 24/08/2013 p. 1-17.
- Do, K.-U., R. J. Banu, D.-H. Son and I.-T. Yeom (2012). "Influence of ferrous sulfate on thermochemical sludge disintegration and on performances of wastewater treatment in a new process: Anoxic–oxic membrane bioreactor coupled with sludge disintegration step." Biochemical Engineering Journal **66**: 20-26.
- Dong, W., Y. Jin, K. Zhou, S.-P. Sun, Y. Li and X. D. Chen (2019). "Efficient degradation of pharmaceutical micropollutants in water and wastewater by FeIII-NTA-catalyzed neutral photo-Fenton process." Science of The Total Environment **688**: 513-520.
- Duarte, D. C. N. (2019). Remoção de diclofenac de águas residuais por processo híbrido de adsorção/nanofiltração. Mestre em Engenharia da Qualidade e Ambiente, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.
- Enteria, N. (2013). Solar Energy Sciences and Engineering Applications, CRC Press.
- Espíndola, J. C. and V. J. P. Vilar (2020). "Innovative light-driven chemical/catalytic reactors towards contaminants of emerging concern mitigation: A review." Chemical Engineering Journal **394**.
- Esteban García, B., G. Rivas, S. Arzate and J. A. Sánchez Pérez (2018). "Wild bacteria inactivation in WWTP secondary effluents by solar photo-fenton at neutral pH in raceway pond reactors." Catalysis Today **313**: 72-78.

Bibliografia

- Ferreira, A. F. F. (2018). Utilização de persulfato de sódio para tratamento de água subterrânea contaminada por mistura de diesel e biodiesel. Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. .
- Fiorentino, A., G. Ferro, M. C. Alferez, M. I. Polo-López, P. Fernández-Ibañez and L. Rizzo (2015). "Inactivation and regrowth of multidrug resistant bacteria in urban wastewater after disinfection by solar-driven and chlorination processes." Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology **148**: 43-50.
- Fiorentino, A., P. Prete, L. Rizzo, R. Cucciniello and A. Proto (2021). "Fe³⁺-IDS as a new green catalyst for water treatment by photo-Fenton process at neutral pH." Journal of Environmental Chemical Engineering **9**(6).
- Gamarra-Güere, C. D., D. Dionisio, G. O. S. Santos, M. R. Vasconcelos Lanza and A. de Jesus Motheo (2022). "Application of Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes for the methylparaben degradation: A comparative study." Journal of Environmental Chemical Engineering **10**(1).
- Ganiyu, S. O., S. Sable and M. Gamal El-Din (2022). "Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway." Chemical Engineering Journal **429**: 132492.
- Gao, J., S. Wu, Y. Han, F. Tan, Y. Shi, M. Liu and X. Li (2018). "3D mesoporous CuFe₂O₄ as a catalyst for photo-Fenton removal of sulfonamide antibiotics at near neutral pH." Journal of Colloid and Interface Science **524**: 409-416.
- Gao, Y., P. Champagne, D. Blair, O. He and T. Song (2020). "Activated persulfate by iron-based materials used for refractory organics degradation: a review." Water Science and Technology **81**(5): 853-875.
- García-Estrada, R., B. Esteban García, R. M. Ramírez-Zamora and J. A. Sánchez Pérez (2020). "Micropollutant degradation by the heterogeneous solar photo-Fenton process at circumneutral PH using copper slag." Journal of Water Process Engineering **38**.
- Gautam, P., S. Kumar and S. Lokhandwala (2019). "Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review." Journal of Cleaner Production **237**: 117639.
- Ghauch, A., A. M. Tuqan and N. Kibbi (2015). "Naproxen abatement by thermally activated persulfate in aqueous systems." Chemical Engineering Journal **279**: 861-873.

Bibliografia

- Giannakis, S., K.-Y. A. Lin and F. Ghanbari (2021). "A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs)." Chemical Engineering Journal **406**.
- Gonzalez-Olmos, R., M. J. Martin, A. Georgi, F.-D. Kopinke, I. Oller and S. Malato (2012). "Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH." Applied Catalysis B: Environmental **125**: 51-58.
- Gorito, A. M., A. R. Ribeiro, C. M. R. Almeida and A. M. T. Silva (2017). "A review on the application of constructed wetlands for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern listed in recently launched EU legislation." Environmental Pollution **227**: 428-443.
- Gou, Y., L. Peng, H. Xu, S. Li, C. Liu, X. Wu, S. Song, C. Yang, K. Song and Y. Xu (2021). "Insights into the degradation mechanisms and pathways of cephalexin during homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes." Chemosphere **285**: 131417.
- Guerra-Rodríguez, S., E. Rodríguez, D. Singh and J. Rodríguez-Chueca (2018). "Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review." Water **10**(12).
- Guillossou, R., J. Le Roux, R. Mailler, E. Vulliet, C. Morlay, F. Nauleau, J. Gasperi and V. Rocher (2019). "Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment?" Chemosphere **218**: 1050-1060.
- He, X., S. P. Mezyk, I. Michael, D. Fatta-Kassinos and D. D. Dionysiou (2014). "Degradation kinetics and mechanism of β -lactam antibiotics by the activation of H₂O₂ and Na₂S₂O₈ under UV-254nm irradiation." Journal of Hazardous Materials **279**: 375-383.
- Ike, I. A., K. G. Linden, J. D. Orbell and M. Duke (2018). "Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes." Chemical Engineering Journal **338**: 651-669.
- ISO 6332, Water quality - Determination of iron - Spectrometric method using 1,10-phenanthroline, 1988
- Jo, W.-K. and R. J. Tayade (2014). "New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications." Industrial & Engineering Chemistry Research **53**(6): 2073-2084.

Bibliografia

- Kehrein, P., M. Jafari, M. Slagt, E. Cornelissen, P. Osseweijer, J. Posada and M. van Loosdrecht (2021). "A techno-economic analysis of membrane-based advanced treatment processes for the reuse of municipal wastewater." Journal of Water Reuse and Desalination.
- Kiejza, D., U. Kotowska, W. Polińska and J. Karpińska (2021). "Peracids - New oxidants in advanced oxidation processes: The use of peracetic acid, peroxymonosulfate, and persulfate salts in the removal of organic micropollutants of emerging concern – A review." Science of The Total Environment **790**.
- Kishimoto, N., T. Kitamura, M. Kato and H. Otsu (2013). "Reusability of iron sludge as an iron source for the electrochemical Fenton-type process using Fe²⁺/HOCl system." Water Research **47**(5): 1919-1927.
- Klamerth, N., S. Malato, A. Agüera and A. Fernández-Alba (2013). "Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison." Water Research **47**(2): 833-840.
- Krzeminski, P., M. C. Tomei, P. Karaolia, A. Langenhoff, C. M. R. Almeida, E. Felis, F. Gritten, H. R. Andersen, T. Fernandes, C. M. Manaia, L. Rizzo and D. Fatta-Kassinos (2019). "Performance of secondary wastewater treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern implicated in crop uptake and antibiotic resistance spread: A review." Science of The Total Environment **648**: 1052-1081.
- Lado Ribeiro, A. R., N. F. F. Moreira, G. Li Puma and A. M. T. Silva (2019). "Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies." Chemical Engineering Journal **363**: 155-173.
- Lai, C., F. Huang, G. Zeng, D. Huang, L. Qin, M. Cheng, C. Zhang, B. Li, H. Yi, S. Liu, L. Li and L. Chen (2019). "Fabrication of novel magnetic MnFe₂O₄/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH." Chemosphere **224**: 910-921.
- Legrini, O., E. Oliveros and A. M. Braun (2002). "Photochemical processes for water treatment." Chemical Reviews **93**(2): 671-698.
- Liang, C., C.-F. Huang, N. Mohanty and R. M. Kurakalva (2008). "A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO." Chemosphere **73**(9): 1540-1543.
- Liu, D., Z. Xiu, F. Liu, G. Wu, D. Adamson, C. Newell, P. Vikesland, A.-L. Tsai and P. J. Alvarez (2013). "Perfluorooctanoic acid degradation in the presence of Fe(III) under natural sunlight." Journal of Hazardous Materials **262**: 456-463.

Bibliografia

- Liu, Y., S. Chen, X. Quan, H. Yu, H. Zhao and Y. Zhang (2015). "Efficient Mineralization of Perfluorooctanoate by Electro-Fenton with H₂O₂ Electro-generated on Hierarchically Porous Carbon." Environmental Science & Technology **49**(22): 13528-13533.
- Lofrano, G., M. Faiella, M. Carotenuto, S. Murgolo, G. Mascolo, L. Pucci and L. Rizzo (2021). "Thirty contaminants of emerging concern identified in secondary treated hospital wastewater and their removal by solar Fenton (like) and sulphate radicals-based advanced oxidation processes." Journal of Environmental Chemical Engineering **9**(6).
- López-Pacheco, I. Y., A. Silva-Núñez, C. Salinas-Salazar, A. Arévalo-Gallegos, L. A. Lizarazo-Holguin, D. Barceló, H. M. N. Iqbal and R. Parra-Saldívar (2019). "Anthropogenic contaminants of high concern: Existence in water resources and their adverse effects." Science of The Total Environment **690**: 1068-1088.
- López-Vinent, N., A. Cruz-Alcalde, J. Giménez and S. Esplugas (2021). "Mixtures of chelating agents to enhance photo-Fenton process at natural pH: Influence of wastewater matrix on micropollutant removal and bacterial inactivation." Science of The Total Environment **786**.
- López-Vinent, N., A. Cruz-Alcalde, J. A. Malvestiti, P. Marco, J. Giménez and S. Esplugas (2020). "Organic fertilizer as a chelating agent in photo-Fenton at neutral pH with LEDs for agricultural wastewater reuse: Micropollutant abatement and bacterial inactivation." Chemical Engineering Journal **388**.
- Luca, A. D. (2016). Fenton and photo-Fenton like at neutral pH for the removal of emerging contaminants in water and wastewater effluents. Doutoramento, Universitat de Barcelona.
- Luo, S., Z. Wei, D. D. Dionysiou, R. Spinney, W.-P. Hu, L. Chai, Z. Yang, T. Ye and R. Xiao (2017). "Mechanistic insight into reactivity of sulfate radical with aromatic contaminants through single-electron transfer pathway." Chemical Engineering Journal **327**: 1056-1065.
- Lutterbeck, C. A., Ê. L. Machado and K. Kümmerer (2015). "Photodegradation of the antineoplastic cyclophosphamide: A comparative study of the efficiencies of UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ processes." Chemosphere **120**: 538-546.
- Lutze, H. (2013). Sulfate radical based oxidation in water treatment, Universität Duisburg-Essen
- Mahdi Ahmed, M., S. Barbat, P. Doumenq and S. Chiron (2012). "Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination." Chemical Engineering Journal **197**: 440-447.
- Malato, S., P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco and W. Gernjak (2009). "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends." Catalysis Today **147**(1): 1-59.

Bibliografia

- Matzek, L. W. and K. E. Carter (2016). "Activated persulfate for organic chemical degradation: A review." Chemosphere **151**: 178-188.
- Maurino, V., M. Minella, F. Sordello and C. Minero (2016). "A proof of the direct hole transfer in photocatalysis: The case of melamine." Applied Catalysis A: General **521**: 57-67.
- Mejri, A., P. Soriano-Molina, S. Miralles-Cuevas and J. A. Sánchez Pérez (2020). "Fe³⁺-NTA as iron source for solar photo-Fenton at neutral pH in raceway pond reactors." Science of The Total Environment **736**.
- Melo, S. A. S., A. G. Trovó, I. R. Bautitz and R. F. P. Nogueira (2009). "Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados." Química Nova **32**(1): 188-197.
- Morais, L. C. d. P. (2005). Avaliação da tratabilidade de efluentes da indústria de curtumes por oxidação química e biológica. Doutorado em Engenharia Química Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Moreira, F. C., R. A. R. Boaventura, E. Brillas and V. J. P. Vilar (2015). "Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)-carboxylate complexes." Applied Catalysis B: Environmental **162**: 34-44.
- Nogueira, A. A., B. M. Souza, M. W. C. Dezotti, R. A. R. Boaventura and V. J. P. Vilar (2017). "Ferrioxalate complexes as strategy to drive a photo-FENTON reaction at mild pH conditions: A case study on levofloxacin oxidation." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **345**: 109-123.
- Nogueira, R. F. P., M. C. Oliveira and W. C. Paterlini (2005). "Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate." Talanta **66**(1): 86-91.
- O'Dowd, K. and S. C. Pillai (2020). "Photo-Fenton disinfection at near neutral pH: Process, parameter optimization and recent advances." Journal of Environmental Chemical Engineering **8**(5): 104063.
- Oller, I. and S. Malato (2021). "Photo-Fenton applied to the removal of pharmaceutical and other pollutants of emerging concern." Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry **29**: 100458.
- Ortega-Gómez, E., B. Esteban García, M. M. Ballesteros Martín, P. Fernández Ibáñez and J. A. Sánchez Pérez (2014). "Inactivation of natural enteric bacteria in real municipal wastewater by solar photo-Fenton at neutral pH." Water Research **63**: 316-324.
- Ortega-Liévana, M. C., E. Sánchez-López, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J. M. Marinas and F. J. Urbano (2012). "A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine

Bibliografia

- under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis." Applied Catalysis B: Environmental **127**: 316-322.
- Parida, V. K., D. Saidulu, A. Majumder, A. Srivastava, B. Gupta and A. K. Gupta (2021). "Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assessment, and sustainable treatment alternatives." Journal of Environmental Chemical Engineering **9**(5): 105966.
- Pereira, L. C., A. O. de Souza, M. F. F. Bernardes, M. Pazin, M. J. Tasso, P. H. Pereira and D. J. Dorta (2015). "A perspective on the potential risks of emerging contaminants to human and environmental health." Environmental Science and Pollution Research **22**(18): 13800-13823.
- Pignatello, J. J., E. Oliveros and A. MacKay (2006). "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **36**(1): 1-84.
- Prada-Vásquez, M. A., S. E. Estrada-Flórez, E. A. Serna-Galvis and R. A. Torres-Palma (2021). "Developments in the intensification of photo-Fenton and ozonation-based processes for the removal of contaminants of emerging concern in Ibero-American countries." Science of The Total Environment **765**.
- Prete, P., A. Fiorentino, L. Rizzo, A. Proto and R. Cucciniello (2021). "Review of aminopolycarboxylic acids–based metal complexes application to water and wastewater treatment by (photo-)Fenton process at neutral pH." Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry **28**.
- Prete, P., A. Fiorentino, L. Rizzo, A. Proto and R. Cucciniello (2021). "Review of aminopolycarboxylic acids–based metal complexes application to water and wastewater treatment by (photo-)Fenton process at neutral pH." Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry **28**: 100451.
- Rahim Pouran, S., A. A. Abdul Raman and W. M. A. Wan Daud (2014). "Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions." Journal of Cleaner Production **64**: 24-35.
- Rai, B. and A. Shrivastav (2022). Chapter 26 - Removal of emerging contaminants in water treatment by nanofiltration and reverse osmosis. Development in Wastewater Treatment Research and Processes. M. Shah, S. Rodriguez-Couto and J. Biswas, Elsevier: 605-628.
- Rekhate, C. V. and J. K. Srivastava (2020). "Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review." Chemical Engineering Journal Advances **3**.

Bibliografia

- Ribeiro, A. R., O. C. Nunes, M. F. R. Pereira and A. M. T. Silva (2015). "An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU." Environment International **75**: 33-51.
- Ribeiro, A. R., M. Pedrosa, N. F. F. Moreira, M. F. R. Pereira and A. M. T. Silva (2015). "Environmental friendly method for urban wastewater monitoring of micropollutants defined in the Directive 2013/39/EU and Decision 2015/495/EU." Journal of Chromatography A **1418**: 140-149.
- Ribeiro, J. P. and M. I. Nunes (2021). "Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review." Environmental Research **197**.
- Rizzo, L., S. Malato, D. Antakyali, V. G. Beretsou, M. B. Đolić, W. Gernjak, E. Heath, I. Ivancev-Tumbas, P. Karaolia, A. R. Lado Ribeiro, G. Mascolo, C. S. McArdell, H. Schaar, A. M. T. Silva and D. Fatta-Kassinos (2019). "Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater." Science of The Total Environment **655**: 986-1008.
- Rodriguez, S., L. Vasquez, D. Costa, A. Romero and A. Santos (2014). "Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI)." Chemosphere **101**: 86-92.
- Rosal, R., A. Rodríguez, J. A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M. J. Gómez, A. Agüera and A. R. Fernández-Alba (2010). "Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation." Water Research **44**(2): 578-588.
- Sánchez Pérez, J. A., S. Arzate, P. Soriano-Molina, J. L. García Sánchez, J. L. Casas López and P. Plaza-Bolaños (2020). "Neutral or acidic pH for the removal of contaminants of emerging concern in wastewater by solar photo-Fenton? A techno-economic assessment of continuous raceway pond reactors." Science of The Total Environment **736**.
- Sauve, S. and M. Desrosiers (2014). "A review of what is an emerging contaminant." Chem Cent J **8**(1): 15.
- Scaria, J., A. Gopinath and P. V. Nidheesh (2021). "A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process." Journal of Cleaner Production **278**.
- Shah, A. I., M. U. Din Dar, R. A. Bhat, J. P. Singh, K. Singh and S. A. Bhat (2020). "Prospectives and challenges of wastewater treatment technologies to combat contaminants of emerging concerns." Ecological Engineering **152**: 105882.
- Silva, G. D., E. O. Marson, L. L. Batista, C. Ueira-Vieira, M. C. V. M. Starling and A. G. Trovó (2021). "Contrasting the performance of photo-Fenton at neutral pH in the presence of different

- organic iron-complexes using hydrogen peroxide or persulfate as oxidants for naproxen degradation and removal of antimicrobial activity." Process Safety and Environmental Protection **147**: 798-807.
- Soon, A. N. and B. H. Hameed (2011). "Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process." Desalination **269**(1): 1-16.
- Soriano-Molina, P., S. Miralles-Cuevas, B. Esteban García, P. Plaza-Bolaños and J. A. Sánchez Pérez (2021). "Two strategies of solar photo-Fenton at neutral pH for the simultaneous disinfection and removal of contaminants of emerging concern. Comparative assessment in raceway pond reactors." Catalysis Today **361**: 17-23.
- Sousa, J. C. G., A. R. Ribeiro, M. O. Barbosa, M. F. R. Pereira and A. M. T. Silva (2018). "A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines." Journal of Hazardous Materials **344**: 146-162.
- Sousa, J. C. G., A. R. Ribeiro, M. O. Barbosa, C. Ribeiro, M. E. Tiritan, M. F. R. Pereira and A. M. T. Silva (2019). "Monitoring of the 17 EU Watch List contaminants of emerging concern in the Ave and the Sousa Rivers." Science of The Total Environment **649**: 1083-1095.
- Sreeja, P. H. and K. J. Sosamony (2016). "A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-fenton Process for Textile Wastewater Treatment." Procedia Technology **24**: 217-223.
- Starling, M. C. V. M., C. C. Amorim and M. M. D. Leão (2019). "Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil." Journal of Hazardous Materials **372**: 17-36.
- Sun, Y., J. Zhou, D. Liu, X. Liu, X. Li and C. Leng (2021). "Highly efficient removal of tetracycline hydrochloride under neutral conditions by visible photo-Fenton process using novel MnFe₂O₄/diatomite composite." Journal of Water Process Engineering **43**.
- Tang, H., Q. Xiang, M. Lei, J. Yan, L. Zhu and J. Zou (2012). "Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV–Fenton process." Chemical Engineering Journal **184**: 156-162.
- Thistleton, J., T. A. Berry, P. Pearce and S. A. Parsons (2002). "Mechanisms of Chemical Phosphorus Removal II." Process Safety and Environmental Protection **80**(5): 265-269.
- V. M. Starling, M. C., E. P. Costa, F. A. Souza, E. C. Machado, J. C. de Araujo and C. C. Amorim (2021). "Persulfate mediated solar photo-Fenton aiming at wastewater treatment plant effluent improvement at neutral PH: emerging contaminant removal, disinfection, and elimination of antibiotic-resistant bacteria." Environmental Science and Pollution Research **28**(14): 17355-17368.

Bibliografia

- Van Gerven, T., G. Mul, J. Moulijn and A. Stankiewicz (2007). "A review of intensification of photocatalytic processes." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **46**(9): 781-789.
- Vilar, V. J. P., P. Alfonso-Muniozguren, J. P. Monteiro, J. Lee, S. M. Miranda and R. A. R. Boaventura (2020). "Tube-in-tube membrane microreactor for photochemical UVC/H₂O₂ processes: A proof of concept." Chemical Engineering Journal **379**.
- Wacławek, S., H. V. Lutze, K. Grübel, V. V. T. Padil, M. Černík and D. D. Dionysiou (2017). "Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review." Chemical Engineering Journal **330**: 44-62.
- Wu, Y., R. Prulho, M. Brigante, W. Dong, K. Hanna and G. Mailhot (2017). "Activation of persulfate by Fe(III) species: Implications for 4-tert-butylphenol degradation." Journal of Hazardous Materials **322**: 380-386.
- WWAP, U. (2017). Wastewater: The Untapped Resource: The United Nations World Water Development Report 2017.
- Xia, X., F. Zhu, J. Li, H. Yang, L. Wei, Q. Li, J. Jiang, G. Zhang and Q. Zhao (2020). "A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism." Frontiers in Chemistry **8**.
- Xiao, R., Z. Luo, Z. Wei, S. Luo, R. Spinney, W. Yang and D. D. Dionysiou (2018). "Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies." Current Opinion in Chemical Engineering **19**: 51-58.
- Zapata, A., T. Velegraki, J. A. Sánchez-Pérez, D. Mantzavinos, M. I. Maldonado and S. Malato (2009). "Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability." Applied Catalysis B: Environmental **88**(3): 448-454.
- Zhang, M.-h., H. Dong, L. Zhao, D.-x. Wang and D. Meng (2019). "A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective." Science of The Total Environment **670**: 110-121.
- Zhang, Y., J. Zhang, Y. Xiao, V. W. C. Chang and T.-T. Lim (2016). "Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate." Chemical Engineering Journal **302**: 526-534.
- Zhang, Y. and M. Zhou (2019). "A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values." Journal of Hazardous Materials **362**: 436-450.

Bibliografia

Zhuo, Q., S. Deng, B. Yang, J. Huang, B. Wang, T. Zhang and G. Yu (2012). "Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode." Electrochimica Acta **77**: 17-22.