

José Augusto Antunes Lobo

Reciclagem de resíduos ricos em ferro para remediação ambiental

Dissertação na área científica de Engenharia Química, orientada por Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e Doutor Rui Carlos Cardoso Martins e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

José Augusto Antunes Lobo

Reciclagem de resíduos ricos em ferro para remediação ambiental

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra com vista à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

Supervisores:

Prof. Dr. Margarida Maria João de Quina

Dr. Rui Carlos Cardoso Martins

Instituições:

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra

Rua Sílvio Lima, Pólo II
3030-790 Coimbra
Portugal

Coimbra, 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Age!

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração de várias pessoas às quais deixo os meus agradecimentos:

Em primeiro lugar, agradeço à Prof. Doutora Margarida pelas críticas construtivas e pela paciência despendida.

Agradeço também ao Doutor Rui, pela disponibilidade e por estar sempre pronto a ajudar mesmo quando tem mais cem coisas mais importantes para fazer.

Agradeço à Daniela Lopes pela ajuda na fase inicial.

Agradeço às colegas Laura Cruz e Joana Andrade pela ajuda facultada e pelas explicações dadas.

Um agradecimento às colegas de laboratório por permitirem que o trabalho de laboratório não custasse tanto.

Um agradecimento aos colegas Rui Santos e André Gonçalves pela ajuda nos tempos mortos.

RESUMO

Este trabalho tem como principal objetivo a valorização de resíduos ricos em ferro através da sua aplicação na estabilização por via química de um resíduo rico em matéria orgânica (o bagaço de azeitona (BA2F)) através de processos avançados de oxidação

A caracterização físico-química dos resíduos de ferro e do bagaço de azeitona baseou-se na medição de parâmetros como a humidade, sólidos voláteis, condutividade elétrica, potencial redox, carência química de oxigénio, azoto de *Kjeldhal* e ferro. Além disto, também foi efetuada a análise elementar a *C, N, H* e *S*. Relativamente ao bagaço de azeitona de duas fases, foi ainda realizado um teste de fitotoxicidade que resultou na classificação do resíduo como moderadamente fitotóxico.

O método de estabilização química utilizado foi o processo avançado de oxidação com recurso à reação de *Fenton* em regime *semi-batch*, que corresponde a uma mistura de H_2O_2 com um catalisador de ferro. Para avaliar os resultados obtidos para este tratamento foram medidos três parâmetros, a quantidade de CO_2 libertada no processo, os sólidos voláteis das lamas produzidas e a carência química de oxigénio das lamas produzidas. Neste estudo foram utilizados três resíduos ricos em ferro como catalisador de ferro do processo de *Fenton*: Lamas de *Fenton* (LF), resíduo de drenagem ácida de minas neutralizado (AMD) e pó de ferro (PF). Tendo em conta os três parâmetros usados para medir a eficiência do processo de estabilização química, o resíduo que mostrou melhores resultados foi o pó de ferro, apresentando resultados similares aos do catalisador de ferro tradicional, o sulfato de ferro.

Para os resíduos AMD e LF foi efetuada a extração do ferro. Concluiu-se que para atingir uma extração satisfatória deve ser usado HCl 2 M e um tempo de extração de 60 min. O fator mais relevante para a extração é a concentração de HCl, maior concentração produz melhores resultados. O aumento do tempo de extração pode influenciar a eficiência do processo possibilitando a maior dissolução do resíduo.

Em suma, o pó de ferro pode apresentar-se como um catalisador eficiente do processo de estabilização química sem tratamentos adicionais. Os outros resíduos, por sua vez, precisam de um tratamento prévio como a extração do ferro ou a produção de nano ZVI.

ABSTRACT

The purpose of this project is to use residues with high content of iron by applying them as catalysts in the process of chemical stabilization of a high organic matter waste (two phase olive mill solid waste (BA2F)) through the application of advanced oxidation process.

The physical and chemical properties measured for the iron-rich wastes and for the olive mill solid waste were the following: moisture, volatile solids, pH, electrical conductivity, chemical oxygen demand, iron content and *Kjeldhal* nitrogen. Besides this analysis, it was performed an elemental analysis to *C*, *N*, *H* and *S*. To the two phase olive mill solid waste it was additionally perform a phytotoxicity test

The chemical stabilization method used was an advanced oxidation process using *Fenton's* reaction in a semi-batch system, which corresponds to a mixture of H_2O_2 and iron catalyst. To evaluate the results obtained for this treatment, three parameters were measured: the amount of CO_2 released from the process, the volatile solids of the sludge produced and the chemical oxygen demand of the sludge produced. On this study three iron-rich wastes were used as iron catalysts for the *Fenton's* process: *Fenton* sludge (LF), neutralized acid mine drainage sludge (AMD) and iron powder (PF). According to the three parameters used to evaluate the efficiency of the chemical stabilization process, the waste which showed better results was the iron powder, with similar results to the traditional iron catalyst, iron sulphate.

In addition, it was performed an extraction of iron to both AMD and LF. It is possible to conclude that to achieve a satisfactory amount of iron extracted it is required to use HCl 2 M and a time of extraction of 60 min. The most important factor regarding the extraction of iron is the concentration of HCl, more concentration produces better results. Increasing the time of extraction may influence the efficiency of the process by allowing a better dissolution of the waste.

As a general conclusion it can be stated that the iron powder can be used as a catalyst for the chemical stabilization process without further treatment employed. To the other iron-rich wastes, it would be recommended do perform previous treatments, such as extraction of iron, or the production of nano ZVI.

Índice

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas.....	xv
Lista de Acrónimos	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Âmbito e motivação	1
1.2. Objectivos da tese	2
1.3. Organização da tese	2
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1. Gestão de resíduos ricos em ferro	3
2.1.1. Origens	3
2.1.2. O ferro enquanto agente de remediação ambiental	6
2.1.2.1. Redução de poluentes	6
2.1.2.2. Oxidação de poluentes	7
2.2. Gestão de resíduos ricos em matéria orgânica	9
2.2.1. Origens	9
2.2.2. Tratamento de resíduos sólidos	11
2.2.2.1. Compostagem	12
2.2.2.2. Digestão anaeróbia	13
2.2.2.3. Tratamento térmico	14
2.2.2.4. Processos avançados de oxidação	15
3. ESTADO DA ARTE	17
3.1. Extração do ferro	17
3.2. Carência química de oxigénio em sólidos	19
3.3. Aplicação do processo de <i>Fenton</i> em amostras sólidas	22
4. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS	25
4.1. Humidade	25
4.2. Sólidos voláteis	25
4.3. pH, condutividade eléctrica e potencial redox	26
4.4. Azoto <i>Kjeldahl</i> total	26
4.5. Testes de germinação	27
4.6. Determinação de metais	28

4.7.	Determinação do conteúdo fenólico.....	29
4.8.	Carência química de oxigénio em líquidas.....	29
4.9.	Carência química de oxigénio em sólidos.....	30
4.10.	Análise elementar de <i>C, H, N, S</i>	30
4.11.	Extracção do ferro.....	30
4.12.	Quantificação do ferro	31
4.13.	Método de estabilização química	31
5.	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	33
5.1.	Caracterização dos resíduos ricos em ferro	33
5.1.1.	Lamas de <i>Fenton</i>	34
5.1.2.	Resíduo AMD neutralizado	36
5.1.3.	Pó de ferro.....	38
5.2.	Caracterização dos resíduos ricos em matéria orgânica.....	39
5.3.	Extração do ferro dos resíduos ricos em ferro.....	41
5.3.1.	Lamas de <i>Fenton</i>	42
5.3.2.	Resíduo AMD neutralizado	45
5.4.	Otimização do processo de estabilização química	48
5.5.	Aplicação dos resíduos ricos em ferro como catalisadores do processo de estabilização química.....	53
6.	CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS	57
7.	BIBLIOGRAFIA.....	59

Índice de Figuras

Fig. 2.1 – Resíduos ricos em ferro	3
Fig. 2.2 – Esquema representativo do processo de compostagem	12
Fig. 2.3 – Esquema representativo das principais fases do processo de digestão anaeróbia. (Adaptado de Vogueli <i>et al.</i> , 2014)	13
Fig. 5.1 – Resíduos de ferro escolhidos: lamas de <i>Fenton</i> , resíduo AMD neutralizado e pó de ferro respectivamente	34
Fig. 5.2 – Diagrama de <i>Pourbaix</i> para o ferro a 25°C, adaptado de (McCafferty, 2010)	35
Fig. 5.3 - Bagaço de azeitona de duas fases moído	39
Fig. 5.4 – Quantidade de a) Fe^{2+} e b) Fe^{3+} extraídos das lamas de <i>Fenton</i> com diferentes concentrações de HCl	42
Fig. 5.5 – a) Extração do ferro das lamas de <i>Fenton</i> para HCl de 0,5 M, b) Percentagem de Fe extraído	43
Fig. 5.6 – a) Extração do ferro das lamas de <i>Fenton</i> para HCl de 1 M b) Percentagem de Fe extraído	43
Fig. 5.7 – a) Extração do ferro das lamas de <i>Fenton</i> para HCl de 2 M b) Percentagem de Fe extraído	44
Fig. 5.8 – Fração de ferro extraída para as diversas concentrações	44
Fig. 5.9 – Quantidade de a) Fe^{2+} e b) Fe^{3+} extraídos do resíduo AMD neutralizado	45
Fig. 5.10 – a) Extração do ferro do resíduo AMD neutralizado para HCl de 0,1 M b) Percentagem de Fe extraído	46
Fig. 5.11 – a) Extração do ferro do resíduo AMD neutralizado para HCl de 1 M b) Percentagem de Fe extraído	46
Fig. 5.12 – a) Extração do ferro do resíduo AMD neutralizado para HCl de 2 M b) Percentagem de Fe extraído	47
Fig. 5.13 – Fração de ferro extraída para as diversas concentrações para o resíduo AMD neutralizado	47
Fig. 5.14 – Montagem experimental da metodologia <i>semi-batch</i> usada para efetuar o processo de estabilização química	48
Fig. 5.15 – Evolução do pH ao longo do tempo perante a adição de H_2SO_4 2M	49
Fig. 5.16 – Efeito da concentração de H_2O_2 na otimização do tratamento de estabilização química com base na medição do carbono orgânico removido	50
Fig. 5.17 – Efeito da concentração de H_2O_2 na otimização do tratamento de estabilização química em, através dos sólidos voláteis presentes nas lamas produzidas	51
Fig. 5.18 – Efeito da concentração de H_2O_2 na otimização do tratamento de estabilização química em, através da avaliação da CQO presente nas lamas produzidas	52

Fig. 5.19 – Lamas produzidas pelos diferentes resíduos de ferro como catalisador, respectivamente, a) pó de ferro, b) lamas de *Fenton*, c) resíduo AMD

53

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens do processo de compostagem	12
Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens do processo de digestão anaeróbia (Monnet, 2003)	14
Tabela 2.3 – Vantagens e desvantagens do processo de tratamento térmico (Knox, 2005)	15
Tabela 2.4 – Vantagens e desvantagens dos processos avançados de oxidação (Neyens <i>et al.</i> , 2003)	15
Tabela 3.1 – Revisão bibliográfica dos processos de extração de ferro de resíduos	18
Tabela 3.2 – Revisão bibliográfica das metodologias de carência química de oxigênio em sólidos	21
Tabela 3.3 – Revisão bibliográfica da aplicação do processo de <i>Fenton</i> em biossólidos	23
Tabela 4 – Classificação da fitotoxicidade com base nos índices de germinação obtidos com <i>Lepidium sativum</i> (adaptado de (Trautmann e Krasny, 1997))	28
Tabela 5.1 – Caracterização química das lamas de <i>Fenton</i>	34
Tabela 5.2 – Caracterização química do resíduo AMD neutralizado	37
Tabela 5.3 – Caracterização química do pó de ferro	38
Tabela 5.4 – Caracterização química do bagaço de azeitona de duas fases	40
Tabela 5.5 – Condições experimentais nos diversos ensaios de estabilização química	50
Tabela 5.6 – Condições operatórias escolhidas para a aplicação do processo de estabilização química com os resíduos ricos em ferro como catalisadores	53
Tabela 5.7 – Resultados do processo de estabilização química para os diferentes resíduos	54

Lista de Acrónimos

AMD – *Acid mine drainage* (resíduo de drenagem ácida de minas)

ASTM – *American society for testing and materials*

BA2F – Bagaço de azeitona de duas fases

C_{org} – Carbono orgânico

CQO – Carência química de oxigênio

CRC – *Closed reflux colorimetry* (colorimetria em refluxo fechado)

CRM – *Certified reference material*

DCB – Ditionite-citrato-bicarbonato

DIN – *Deutsches institut fur normung*

ETAR – Estação de tratamento de águas residuais

ISO – *Intenational organization of stadardization*

L/S – Razão líquido/sólido

LF – Lamas de *Fenton*

M – Molar

ORT – *Open reflux titration* (titulação em refluxo aberto)

PF – Pó de ferro

RSU – Resíduos sólidos urbanos

SM – *Standard Methods*

SV – Sólidos voláteis

T – Temperatura

TKN – *Total Kjeldhal nitrogen* (azoto de *Kjeldhal* total)

TR – Tempo de reação

TS – Sólidos totais

1. INTRODUÇÃO

1.1. Âmbito e motivação

Decidir o que fazer aos resíduos é uma das questões que preocupa a sociedade atual. Trata-se de uma preocupação relativamente recente já que apenas em meados do século XIX é que a indústria atingiu níveis significativos e globalizados, levando à produção de resíduos em quantidades alarmantes. Numa primeira fase, procurou-se somente uma solução que visasse uma deposição dos resíduos, de modo a que estes não prejudicassem a produção do produto de interesse. Cedo se constatou que estes resíduos poderiam causar danos ao ambiente envolvente e que, por isso, seria necessário encontrar outras soluções. Com o crescimento demográfico adjacente ao desenvolvimento industrial, a disponibilidade de recursos sofreu uma queda abrupta o que levou a que surgisse um novo paradigma no que toca aos resíduos “os resíduos enquanto produto de interesse”. De facto, deixou de bastar que estes não causem impactes ambientais sendo agora necessário que os mesmos se tornem produtos com algum tipo de interesse económico. Para atingir estes fins, várias normas de carácter comunitário bem como algumas leis locais têm vindo a ser implementadas nos vários países industrializados, permitindo assim dar nova vida a materiais cujo interesse era reduzido.

Neste contexto, surge a necessidade de estudar qual o impacto que resíduos com alto teor em ferro podem ter quando usados para o tratamento de outros resíduos com elevado teor de matéria orgânica, ao invés do tradicional processo de tratamento destes resíduos com recurso a materiais sintetizados somente para o efeito. Na prática, existem várias estratégias para lidar com este tipo de resíduos sólidos com alto teor de matéria orgânica, das quais se destacam o tratamento térmico, a compostagem ou a deposição em aterro sanitário (Beneduci *et al.*, 2012). Outros processos como a estabilização química, através de processos avançados de oxidação, também têm vindo a ganhar relevância embora sejam mais usados para efluentes líquidos. Esta tecnologia procura reduzir o teor de matéria orgânica num resíduo, mineralizando-a, com recurso um agente oxidante, o peróxido de hidrogénio, e a um catalisador de ferro. Será neste contexto que os resíduos com alto teor em ferro poderão atuar, uma vez que podem fornecer a fonte de ferro necessária para a reação de *Fenton*.

É neste domínio que o presente trabalho pretende debruçar-se, partindo de resíduos com alto teor de ferro e com valor comercial reduzido, e utilizá-los como meios para a remediação de resíduos com elevada carga orgânica.

1.2. Objetivos da tese

O principal objetivo desta tese prende-se com a aplicação de um processo de estabilização química a um resíduo com alto teor de matéria orgânica, mais especificamente bagaço de azeitona (BA2F), usando como catalisador para o processo de *Fenton* três resíduos com alto teor de ferro: lamas de *Fenton* (LF), resíduo de drenagem ácida de minas neutralizado (*acid mine drainage* - AMD) e resíduo de pó de ferro (PF), proveniente da indústria metalúrgica. Além do objetivo principal, este trabalho pretende ainda atingir os seguintes objetivos: caracterização físico-química dos resíduos ricos em ferro e do bagaço de azeitona, otimização do processo de extração do ferro dos vários resíduos e a sua quantificação, bem como a otimização das condições do processo de *Fenton* para o resíduo de bagaço de azeitona.

1.3. Organização da tese

Esta tese tem uma estrutura baseada em 6 capítulos distintos. O primeiro capítulo tem como principais pontos de interesse introduzir a motivação adjacente a este trabalho, os seus objetivos e definir a estrutura da tese. O segundo capítulo apresenta o enquadramento teórico sobre a gestão de resíduos ricos em ferro e a gestão de resíduos ricos em matéria orgânica. O terceiro capítulo resume a revisão bibliográfica dos trabalhos previamente publicados e executados que estejam relacionados com o tema proposto, nomeadamente sobre a extração do ferro, sobre a técnica de carência química de oxigénio em sólidos e sobre a aplicação do processo de *Fenton* em amostras sólidas.

No quarto capítulo são descritas as metodologias experimentais para a determinação dos diversos parâmetros usados para a caracterização dos resíduos, bem como para a execução da técnica de extração do ferro e tratamento por via química do bagaço de azeitona. No quinto capítulo apresenta-se a análise e discussão dos resultados obtidos. O capítulo seis resume as principais conclusões deste trabalho e ainda sugestões para investigações futuras.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Gestão de resíduos ricos em ferro

2.1.1. Origens

Os resíduos ricos em ferro podem ter origem em várias indústrias. Desde logo a indústria mineira, onde se procede à extração do minério de ferro. O ferro obtido pode ter como destino as mais diversas indústrias, desde a tradicional metalurgia/siderurgia, a indústria química (Ramírez-Zamora *et al.*, 2002) ou até em sectores menos expectáveis como a indústria alimentar (Bhagwan, *et al.*, 1977). Todas estas indústrias produzem uma variada diversidade de resíduos cujo destino raramente produz mais-valias, sendo que muito destes representam inclusive problemas ambientais. A Figura 2.1 mostra resíduos comuns ricos em ferro.



Fig. 2.1: Resíduos ricos em ferro

Indústria mineira

A principal fonte de resíduos de ferro proveniente da indústria mineira são as lamas de drenagem ácida de minas (*acid mine drainage*) usualmente referidas como lamas AMD. Estas lamas são formadas em consequência da infiltração de água, geralmente da chuva, em antigas minas de extração de ferro. Em geral representam um grande problema ambiental, pois além de bastante ferro, contêm também uma elevada quantidade de metais pesados que podem causar problemas de contaminação dos lençóis freáticos. As lamas apresentam como propriedades características o alto teor de óxidos de ferro (entre 25 a 60%), outros metais pesados (Cu, Al, Zn ou Mn) e pH baixo (3 ou menos) (Aubé, 2004). O processo de tratamento deste resíduo que passa pela sua neutralização, gerando outro resíduo, as lamas AMD neutralizadas. Estas lamas apresentam um pH maior e um menor teor de metais pesados solúveis, uma vez que estes precipitam a pH da ordem de 8. Estas lamas podem ser aplicadas na indústria cimenteira (Aubé, 2004).

Industria metalúrgica

A indústria metalúrgica é a principal fonte de resíduos ricos em ferro. A produção deste tipo de resíduos é tão variada como a própria indústria em si. Resíduos tão distintos como a lama vermelha, limalhas de ferro, pó de ferro, minério de ferro, escórias do alto-forno, ou poeira de fornalha de arco elétrico são possuidores de quantidades significativas de ferro.

As lamas vermelhas são um resíduo tóxico proveniente do processo de refinação da bauxite de modo a obter óxido de alumínio. Estas lamas apresentam altos teores de óxidos de metais sendo que cerca de 60% são óxidos de ferro (Schmitz, 2006).

As limalhas de ferro, assim como o pó de ferro, são essencialmente ferro de valência zero, diferindo somente na dimensão das partículas (dimensões de mm ou cm para as limalhas e μm para o pó). Este tipo de resíduos é bastante comum em todo o tipo de indústrias de produção de peças de metais, isto porque grande parte destes resíduos são provenientes da maquinagem de peças de ferro de maiores dimensões. Neste caso, não se trata de um material particularmente problemático em termos ambientais, sendo até utilizados para remediação ambiental, pois o ferro de valência zero é um forte agente redutor (Sherman *et al.*, 2001).

O minério de ferro é essencialmente utilizado para a produção de aço. É constituído por óxidos de ferro, cerca de 60% da sua composição, maioritariamente sob a forma de hematitas ou goethitas. Não é muito usual o uso deste resíduo uma vez que este é processado no alto-forno, produzindo aí o aço e originando nesse local as escórias do alto-forno, contudo devido à sua abundância também é um recurso a considerar.

As escórias do alto-forno são resíduos resultantes do processo de purificação do ferro. Quando o minério de ferro é inserido no alto-forno a temperaturas muito elevadas existem várias impurezas que vão precipitar. Assim a escória é constituída por compostos tais como óxidos de ferro (entre 15 a 35%), óxidos de sílica ou óxidos de cálcio (Proctor *et al.*, 2000). Este resíduo é bastante valorizado, sendo geralmente aplicado em cimentos, lastros para a rede ferroviária ou para reforço de pavimentações de aterros.

As poeiras da fornalha de arco elétrico são resíduos resultantes de outro tipo de processo de purificação de ferro. Nesta metodologia são produzidos resíduos diferentes dos do alto-forno, já que o que vai para a fornalha, ao invés de minério de ferro, é sucata de ferro e gusa (Araújo e Schalch, 2014). Ainda assim a poeira resultante contém uma quantidade relevante de ferro (entre 10 a 45%) (Sofilic *et al.*, 2004) e uma série de metais pesados como chumbo, zinco ou cádmio. De salientar que este material representa um problema ambiental e a solução mais comum é deposição em aterros.

Indústria química

O ferro apresenta-se como um elemento bastante versátil sendo usado em quantidades significativas pela indústria química, umas vezes enquanto reagente, outras enquanto catalisador, produzindo resíduos em quantidades interessantes. Dois exemplos de resíduos ricos em ferro produzidos pela indústria química são as lamas de *Fenton*, e o licor de decapagem ácida.

As lamas de *Fenton* resultam do processo de tratamento químico vulgarmente usado para tratar efluentes líquidos com elevada carga orgânica refratária. Este sistema compreende a oxidação da matéria orgânica através da adição de peróxido de oxigénio, que juntamente com um catalisador de ferro promove a degradação da matéria orgânica (Neyens *et al.*, 2003). As lamas de *Fenton* possuem uma composição variável, pois dependem do tipo de efluente que estão a tratar. Contudo, possuem sempre uma quantidade significativa de ferro, geralmente sob a forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, cerca de 20 a 40% de ferro de acordo com a literatura (Benatti *et al.*, 2009). Estas lamas têm geralmente como destino a deposição num aterro depois de serem neutralizadas.

Outro resíduo químico de interesse é o licor de decapagem ácida. Este material é formado em resultado de um tratamento de superfície dado a muitas peças de metal de modo a remover impurezas, como manchas ou contaminantes inorgânicos (Fang *et al.*, 2011). Este resíduo apresenta uma percentagem de ferro a rondar os 10% e apresenta-se como um resíduo

muito perigoso para o ambiente, possuindo um pH muito ácido e uma concentração muito elevada de metais pesados.

2.1.2. O ferro enquanto agente de remediação ambiental

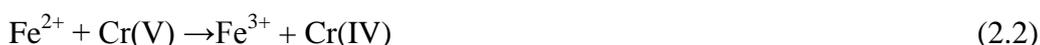
O ferro apresenta-se como um elemento essencial para uma grande percentagem dos organismos vivos, entrando em diversos processos metabólicos. Na natureza, o ferro é o quarto elemento mais abundante, sendo comum a sua presença na forma de óxido de ferro (sob as formas de Fe^{2+} e Fe^{3+}). A forma de ferro valência zero, Fe^0 , também se encontra presente no nosso planeta, contudo em quantidades extremamente reduzidas e em condições geológicas bastante específicas como rochas máficas e ultramáficas presentes sobretudo em meteoritos (Cundy *et al.*, 2008).

O ferro é um material muito versátil porque consegue facilmente atingir formas estáveis quer enquanto doador de eletrões, quer enquanto recetor de eletrões. Assim, o ferro pode reagir com vários poluentes reduzindo-os ou oxidando-os, podendo ser utilizado para remediação ambiental, muitas vezes sob a forma de sais de ferro. Além desta aplicação, o ferro também tem aplicações como agente imobilizante ou como agente absorvente sob a forma de óxidos de ferro (Cundy *et al.*, 2008).

2.1.2.1. Redução de poluentes

O ferro tem a capacidade de reduzir poluentes quando a sua valência é 0 ou +2. Nestes casos o ferro comporta-se como agente redutor, sendo oxidado no processo, enquanto o poluente é reduzido. O ferro trivalente não é muito utilizado para a redução de poluentes porque possui um estado de valência muito alto.

Nas Equações (2.1) a (2.3) pode-se observar a redução de três valências de crómio por Fe^{2+} a título ilustrativo (Sedlak e Chan, 1997).



Na Equação (2.4) pode-se verificar a maior eficiência do ferro valência zero enquanto agente redutor também para a reação com crômio (Junyapoon, 2005) isto porque permite a redução da espécie Cr(VI) para Cr(III) em apenas uma reação:



O ferro de valência zero parece assim apresentar vantagens claras sobre as outras valências (apresenta um potencial de redução de -0,44V), contudo a sua alta instabilidade (reage facilmente tanto com a água como com o oxigênio) torna a sua utilização mais difícil. As equações (2.5) e (2.6) ilustram as reações que ocorrem (Crane e Scott, 2012).



Mesmo tendo em conta esta limitação, o ferro de valência zero tem vindo a ser aplicado com bastante frequência desde há duas décadas a esta parte, essencialmente em barreiras reativas permeáveis, para remediação de solos (Satapanajaru *et al.*, 2008), tratamento de águas (Junyapoon, 2005) e também para reduzir vários poluentes como pesticidas, compostos clorados, metais pesados, corantes orgânicos, compostos explosivos entre outros (Li *et al.*, 2006).

2.1.2.2. Oxidação de poluentes

Os processos avançados de oxidação são aplicados em larga escala pela indústria química para o tratamento de efluentes líquidos. Estes processos assentam na criação de radicais hidroxilo (OH·) que são bastante reativos e promovem a oxidação e, eventualmente, a mineralização da matéria orgânica. Esta mineralização consiste na transformação da matéria orgânica em dióxido de carbono e água. Um dos processos avançados de oxidação mais comuns é o processo de *Fenton*. Esta tecnologia é caracterizada pela sua simplicidade, uma vez que ocorre a temperatura e pressão ambiente, não requer equipamentos muito dispendiosos e recorre a reagentes comuns e relativamente inócuos para o ambiente. É um sistema amplamente aplicado no tratamento de águas desde os anos 60, e necessita de um oxidante forte (H₂O₂), pH razoavelmente ácido (entre 2 a 4) de modo a produzir os radicais OH·, e um catalisador de ferro (Neyens *et al.*, 2003). O processo de oxidação ocorre em 4 fases: ajustamento do pH, oxidação, neutralização e coagulação. A Equação (2.7) descreve a principal reação envolvida:



Os radicais $\text{OH}\cdot$ degradam a matéria orgânica de acordo com a Equação (2.8) onde $\text{R}\cdot$ representa os radicais da matéria orgânica.



Depois de produzido o radical $\text{OH}\cdot$ podem ocorrer uma série de reações redox com iões Fe^{2+} e Fe^{3+} , Equações (2.9) e (2.10).



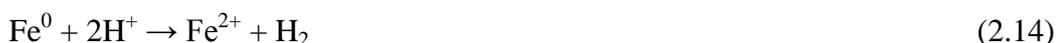
Aquando da reação do ião Fe^{3+} com o H_2O_2 produz-se o radical hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$) que é um radical mais fraco mas que se pode envolver em reações secundárias com os iões de ferro (Pignatello *et al.*, 2006), como se pode ver nas Equações (2.11) e (2.12).



Assim, a concentração de H_2O_2 tem de ser escolhida adequadamente e especificamente para o resíduo a tratar, isto porque uma concentração em excesso promove a produção do radical hidroperoxilo que baixa o rendimento da reação de *Fenton* na remoção da matéria orgânica – é o chamado efeito *scavenger* (Kallel *et al.*, 2009) representado na Equação (2.13).



O ferro de valência zero também pode ser utilizado como catalisador de ferro no processo de *Fenton* sendo a sua principal vantagem o facto de não estar associado a outros compostos como óxidos de ferro permitindo que a sua conversão a Fe^{2+} , que vai catalisar a reação, seja rápida e total, Equação (2.14).



Por outro lado, o Fe^0 tem a capacidade de regenerar os iões ferrosos melhorando a eficiência do peróxido de hidrogénio, Equação (2.15).



A análise anterior mostra que o ferro tem elevado potencial no que toca quer à redução, quer à oxidação de poluentes, sendo por isso interessante explorar ainda mais este elemento presente em vários resíduos.

2.2. Gestão de resíduos ricos em matéria orgânica

2.2.1. Origens

Hoje em dia existe uma quantidade e variabilidade bastante elevada de resíduos ricos em matéria orgânica. Um olhar abrangente sobre os modos de vida contemporâneos permite observar que este tipo de resíduos está presente nas áreas doméstica, urbana e industrial e até na rural. De facto, todas estas áreas geram ou lidam com resíduos ricos em matéria orgânica.

Resíduos domésticos

Os resíduos produzidos em resultado da atividade pessoal dos cidadãos podem ser denominados de resíduos domésticos. Estes resíduos podem ter as mais diversas composições uma vez que as pessoas os produzem das mais variadas formas. Em termos genéricos, existem dois tipos de resíduos sólidos com uma relevância elevada e que merecem uma análise detalhada: os resíduos sólidos urbanos e as lamas de ETAR.

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são produzidos por toda a comunidade e apresentam composição variável em função da comunidade que os produz. Em geral são compostos por frações de papel, plásticos, metais, vidros, matéria putrescível e outros materiais diversos. A fração de matéria putrescível confere a estes resíduos a sua carga orgânica que é preciso tratar, uma vez que causa impactes ambientais negativos.

As lamas de ETAR são resíduos resultantes do tratamento de efluentes, designadamente da decantação e das lamas biológicas. Quimicamente estas lamas são caracterizadas pelo alto teor de matéria orgânica, bem como uma variada gama de compostos orgânicos que lhe conferem um odor bastante desagradável. São um resíduo com um alto teor de humidade e com nutrientes para os microrganismos (compostos de azoto, potássio ou fósforo) (Azevedo, 2004). Estes resíduos têm geralmente como destino a deposição num aterro, a incineração ou a valorização agrícola.

Resíduos industriais

Existem diversas indústrias que lidam com matérias-primas com elevado teor de matéria orgânica, nomeadamente a indústria da madeira ou a indústria alimentar.

A indústria da madeira gera vários tipos de resíduos com a composição química análoga à madeira, rica em celulose, hemicelulose e lenhina. A biomassa linhocelulósica é muito provavelmente o resíduo mais comum e é maioritariamente composta pelas partes não

aproveitadas das árvores para outros processos industriais como folhas, galhos e raízes e geralmente é utilizada como fonte de energia quer nas próprias indústrias da madeira, quer em centrais de biomassa (WWBF, 2008). A indústria do mobiliário é também uma grande produtora de resíduos como a serradura e as lascas (Hillig *et al.*, 2006). Estes resíduos possuem diversas aplicações, podendo ser reaproveitados como fonte de produtos para o setor animal, o setor dos derivados da madeira (aglomerados), ou como fonte de energia.

A indústria alimentar fabrica uma grande variedade de produtos com especificidades bem diferentes. Dois exemplos desta realidade são as indústrias da fruta e da pesca.

A indústria da fruta produz resíduos bastante ricos em matéria orgânica tais como fruta rejeitada, a pele e a pomada. Quimicamente estes resíduos contêm um alto teor de humidade, conteúdo fibroso e são ricos em nutrientes (Sitorus *et al.*, 2012). Estes resíduos são geralmente aplicados como alimentação para gado, substrato, produção de produtos de menor valor comercial como sumos ou doces ou até como combustível (Yiu, 2006).

Os resíduos produzidos pela indústria da pesca advêm essencialmente das partes do peixe que não têm interesse comercial tais como: barbatanas, escamas, órgãos internos, guelras e peixes que não encaixam nas especificações pretendidas. Em termos de composição apresentam um alto teor de proteínas (cerca de 60%) e de gordura (20%), e quanto a outros elementos destacam-se o cálcio, o fosforo, o ferro e o zinco. As principais aplicações destes resíduos são a farinha de peixe, usada como alimento para animais e o molho de peixe que é um condimento alimentar (Ghaly *et al.*, 2013).

Resíduos agropecuários

A indústria agropecuária é provavelmente a maior produtora de resíduos ricos em matéria orgânica. Além de ser uma indústria muito diversificada, esta está muito bem desenvolvida e implementada nos países industrializados. Dois exemplos de resíduos ricos em matéria orgânica são os resíduos de matadouro e o bagaço de azeitona.

Os resíduos de matadouro são constituídos por sangue, estrume e resíduos de gordura (Ahmad *et al.*, 2014), os quais podem potenciar o surgimento de alguns agentes patogénicos. Estes resíduos não têm nenhuma aplicação definida, sendo o tratamento o destino mais comum para estes. Grande parte destes resíduos está qualificada para ser tratada por digestão anaeróbia, enquanto a fração que pode conter doenças, ou outro tipo de contaminações é geralmente incinerada.

O bagaço de azeitona é um resíduo que resulta da extração do azeite. As azeitonas são moídas e trituradas formando uma pasta, esta pasta é centrifugada ou prensada separando a

fração líquida (água e azeite) da fração sólida (bagaço de azeitona) (Fernández-Rodríguez *et al.*, 2014). Este bagaço de azeitona pode surgir de três processos distintos: o processo tradicional, o mais antigo e menos eficiente, o processo contínuo de três fases, que é o mais comum, e o processo contínuo de duas fases, mais recente.

O processo tradicional corresponde à separação da fase sólida da fase líquida por prensagem, o que resulta num bagaço de azeitona mais grosseiro, com um alto teor de gorduras e um baixo teor de humidade (25%) na sua composição quando comparado com os processos mais industriais (Freitas, 2007).

O processo de três fases corresponde a uma separação do azeite, da água e do bagaço de azeitona após a centrifugação, resultando daí um bagaço de azeitona mais húmido (45% de humidade) e com o teor mais reduzido de gorduras (Freitas, 2007).

Já o processo a duas fases só permite a separação da fração sólida da fração líquida. Este processo gera um bagaço de azeitona mais húmido (60%) e sem tanto valor comercial, ao invés do bagaço de três fases que é comprado por indústrias que procedem à extração do óleo do bagaço de azeitona, rico em compostos com valor comercial relevante. Contudo, este processo apresenta-se como uma mais-valia em relação ao processo de três fases uma vez que produz menor quantidade de águas-ruças, que são o maior problema ambiental associado à produção de azeite (Freitas, 2007).

O bagaço de azeitona é constituído pela película e polpa de azeitona (aproximadamente 30%), caroços (cerca de 35%) e ainda cerca de 10% de gorduras.

Em termos de aplicações este resíduo pode ser usado como combustível (tem uma capacidade calorífica bastante elevada), como alimentação para gado, como fonte de azoto, fosforo e potássio em fertilizantes, e ainda na produção de moléculas de interesse comercial como o furfural e o xilitol (Freitas, 2007).

2.2.2. Tratamento de resíduos sólidos

Devido à sua elevada complexidade e variabilidade existem várias estratégias para tratar resíduos sólidos. Sempre que possível os resíduos devem ser valorizados, por exemplo, através de compostagem, digestão anaeróbia, tratamento térmico e por processos avançados de oxidação.

2.2.2.1. Compostagem

O processo de compostagem descontínua é um processo biológico aeróbio mediado por microrganismos que decompõe matéria orgânica em material humificado (composto) (Trautmann e Krasny, 1997). O produto resultante é geralmente utilizado como corretivo de solos.

Em termos industriais a compostagem segue genericamente as seguintes fases: preparação dos resíduos para terem dimensões adequadas e homogêneas; oxidação biológica em sistema fechado (reator) onde a temperatura deve ser controlada (geralmente 60°C) durante vários dias (até duas semanas) de modo a eliminar as bactérias patogênicas; fase de maturação formando então o composto (Haug, 1993).

A figura 2.2 mostra genericamente os principais intervenientes no processo de compostagem. É necessária matéria orgânica instável ambientalmente, água, microrganismos e nutrientes, fornecimento de O₂ sendo depois gerado CO₂, água e calor no processo e o produto de interesse, o composto.

A Tabela 2.1 resume as vantagens e desvantagens do processo de compostagem:

Tabela 2.1- Vantagens e desvantagens do processo de compostagem

Vantagens	Desvantagens
Reaproveita os resíduos para fazer um produto de interesse	Produção de odores
Amigo do ambiente	Fertilizante menos rico que os químicos tradicionais
Barato	Processo lento

A figura 2.2 mostra uma descrição genérica do processo de compostagem:

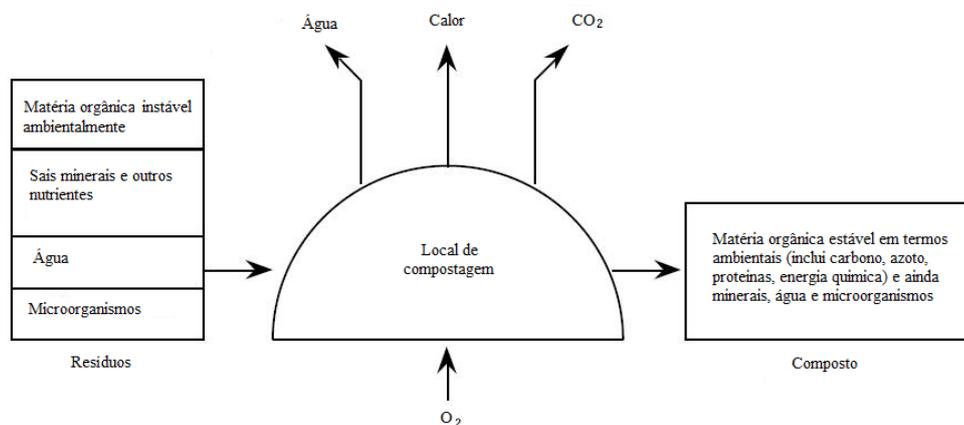


Fig. 2.2 – Esquema representativo do processo de compostagem

2.2.2.2. Digestão anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia é um processo biológico que corresponde à degradação da matéria orgânica por microrganismos, na ausência de oxigénio. Leva à produção de metano, que pode depois ser usado como combustível, e ainda lamas que podem ser valorizadas para a compostagem. Este processo desenrola-se em quatro fases distintas: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese (Vogueli *et al.*, 2014). As principais reações ocorridas em cada um destes passos podem ser observadas na Figura 2.3.

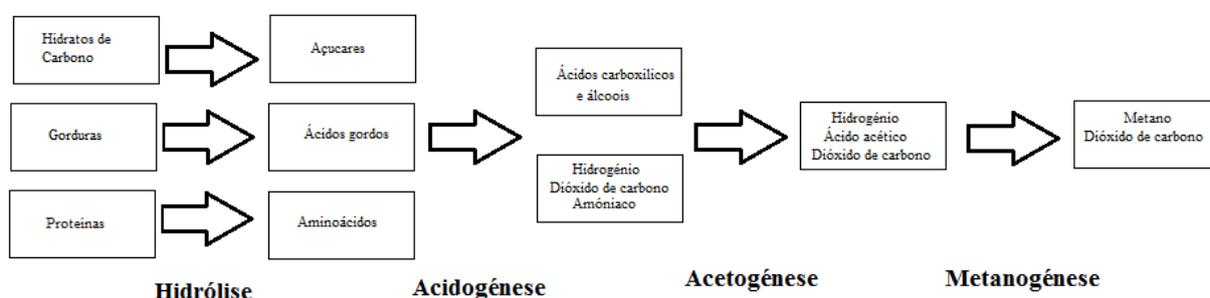


Fig. 2.3 – Esquema representativo das principais fases do processo de digestão anaeróbia. (Adaptado de Vogueli *et al.*, 2014)

A primeira etapa corresponde à hidrólise, que é a decomposição de macromoléculas em moléculas mais pequenas. Esta operação é catalisada enzimaticamente e vai transformar as macromoléculas de hidratos de carbono, gorduras e proteínas em açúcares simples, ácidos gordos e aminoácidos, respetivamente.

A acidogénese consiste na conversão das moléculas resultantes da hidrólise em moléculas ainda mais pequenas tais como ácidos carboxílicos, álcoois e moléculas como hidrogénio e dióxido de carbono. Este processo é promovido por bactérias fermentativas.

A etapa seguinte é a acetogénese corresponde à transformação dos produtos formados na etapa anterior em substratos para a geração de metano, por bactérias anaeróbias.

A etapa final corresponde à metanogénese, ou seja, à geração de metano. Esta etapa resulta da ação de microrganismos especializados que vão proceder à redução de substratos específicos como o ácido acético e gerar o metano pretendido e CO₂, vulgarmente conhecido como biogás.

A digestão anaeróbia pode proceder a compostagem permitindo uma maior rentabilização dos produtos formados: primeiro forma-se biogás, e depois o composto. A

Tabela 2.2 mostra as vantagens e desvantagens do processo de digestão anaeróbia (Monnet, 2003).

Tabela 2.2 - Vantagens e desvantagens do processo de digestão anaeróbia (Monnet, 2003)

Vantagens	Desvantagens
Reduz gases de efeito de estufa	Altos custos de operação
Permite a produção de energia	Requer uma rede elaborada de transportes
Permite a redução da poluição das águas e solos	Pode introduzir riscos de saúde no ciclo de vida das lamas como fertilizante.

2.2.2.3. Tratamento térmico

O tratamento térmico foi uma das primeiras opções para reduzir a quantidade de resíduos sólidos, quando a acumulação de resíduos começou a ser um problema. Os resíduos sólidos ricos em matéria orgânica possuem potencial energético, pelo que a sua queima para a produção de energia é uma alternativa a considerar. Existem três formas distintas de tratar termicamente os resíduos: incineração, gaseificação e pirólise.

A incineração consiste na queima de resíduos a altas temperaturas (> de 1000°C) com um tempo de residência controlado. Este processo produz a decomposição térmica do resíduo em duas fases: sólida e gasosa, havendo assim uma redução significativa do volume e peso (Knox, 2005). Este sistema permite uma redução de volume de resíduos de cerca de 90% e ainda produz energia calorífica, (que geralmente é transformada em energia elétrica), cinzas, escórias e gases. Os gases resultantes são geralmente poluentes, em virtude do seu alto teor de cinzas com metais pesados adsorvidos como arsénio, chumbo e mercúrio e ainda outros compostos muito nocivos como óxidos de azoto, policlorodibenzodioxinas e policlorodibenzofuranos.

A gaseificação é um processo que assenta na exposição dos resíduos sólidos a altas temperaturas (mais de 650°C) numa fornalha sem entrar em combustão, sendo este fator controlado pela adição restrita de oxigénio (Higman e van der Burgt, 2008). O gás resultante deste processo é o gás de síntese que é um combustível rico em CO₂, H₂, CH₄, CO e N₂, usado para a produção de energia elétrica.

Já a pirólise é um processo endotérmico onde a decomposição dos resíduos se dá num ambiente sem oxigénio a cerca de 500°C. Estas condições permitem a formação de gases

como o CH₄, o CO ou o H₂ e ainda alcatrões e carbono ativado. É uma das fases do processo de produção de carvão e também é uma das fases da produção de aço.

A tabela 2.3 mostra as vantagens e desvantagens do tratamento térmico.

Tabela 2.3 - Vantagens e desvantagens do processo de tratamento térmico (Knox, 2005)

Vantagens	Desvantagens
Reduz rapidamente o volume de resíduos	Produz altos níveis de poluição gasosa
Permite a produção de energia	Tem altos custos económicos
	Produz cinzas altamente poluentes

2.2.2.4. Processos avançados de oxidação

Os processos avançados de oxidação são utilizados principalmente para tratamento de efluentes líquidos, sendo que a sua aplicação para resíduos sólidos ainda está em estudo, e é aplicada somente em casos pontuais e à escala laboratorial. O princípio aplicado é o da oxidação da matéria orgânica através, por exemplo, da reação de *Fenton* (ver secção 2.1.2.2.). Na Tabela 2.4 pode observar-se as vantagens e desvantagens do processo dos processos avançados de oxidação.

Tabela 2.4 – Vantagens e desvantagens dos processos avançados de oxidação (Neyens *et al.*,2003)

Vantagens	Desvantagens
Tratamento rápido	Usa reagentes dispendiosos
Permite valorizar outros resíduos	Ainda não é aplicado à escala industrial para resíduos sólidos
	Gera lamas que podem ser submetidas a outros tratamentos

3. ESTADO DA ARTE

Nesta secção resumem-se os trabalhos encontrados na literatura relativos às três etapas do trabalho desenvolvido no âmbito desta tese: extração do ferro, a metodologia de determinação da carência química de oxigénio em amostras sólidas e, finalmente, o processo de estabilização química para sistemas sólidos.

3.1. Extração do ferro

Existem várias estratégias para extrair o ferro quer de resíduos sólidos quer de soluções com alto teor neste metal. A Tabela 3.1 resume algumas das técnicas apresentadas na literatura para a recuperação do ferro a partir de diferentes matrizes.

A técnica mais comum é a precipitação química, usada com muita frequência para recuperar óxidos de ferro de lixiviados, como por exemplo a hematita (Fe_2O_3) ou a goethita $\text{FeO}(\text{OH})$. Apesar de ser uma técnica comum, esta apresenta alguns inconvenientes tais como o facto de ser um processo caro e de requerer altas temperaturas (100°C para a hematite e $80\text{-}90$ graus para a goethita) (Ismael e Carvalho, 2003).

Outra metodologia passa pela utilização de resinas de permuta iónica que permitem extrair iões específicos. Contudo, a separação física posterior dos catiões de ferro das partículas da resina é frequentemente difícil de executar. Além desta questão há ainda o facto da resina se degradar inviabilizando a sua regeneração.

Uma das estratégias mais promissoras é a extração por solvente. Atualmente existe uma vasta gama de potenciais solventes, permitindo atingir resultados bastante satisfatórios com custos reduzidos.

O trabalho desenvolvido por Mehra e Jackson (1960) propunha o método ditionite-citrato-bicarbonato para a remoção de óxidos de ferro de solos e argilas para amostras com menos de $0,5$ g de Fe_2O_3 . Caso a massa fosse superior dever-se-ia executar o procedimento pelo menos duas vezes. Esta metodologia pressupõe a adição de ditionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) de modo a aumentar o pH da solução para valores compreendidos entre 6 e 9. A adição de bicarbonato visa a manutenção do pH a níveis ótimos de 7. A amostra deverá ser conservada com etanol, água ou acetona sem ser seca.

Tabela 3.1 – Revisão bibliográfica dos processos de extração de ferro de resíduos

Técnica de extração do ferro	Resíduo e percentagem de Fe recuperado	Metodologias experimentais	Condições de operação	Referência
Método Ditionite-citrato-bicarbonato (DCB)	Solos e argila Fe recuperado: 98 – 100%	4 g de solo / 1 g de barro com <0,5 g de Fe ₂ O ₃ + solução de citrato de sódio +NaHCO ₃ ; Adicionar Na ₂ S ₂ O ₄ + NaCl para promover a floculação +acetona adicionada num banho quente e centrifugada. O sobrenadante é decantado. Lavar com a solução de citrato de sódio	T= 80 °C TR = 15-60 min pH 7,3	(Mehra e Jackson, 1960)
Extração com oxalatos	Resíduos de lamas ativadas Fe recuperado: 90,5%	Uma corrente de N ₂ passa por uma mistura com oxalato de amónia e ácido oxálico. As lamas foram colocadas no escuro e em garrafas fechadas. A solução de oxalato foi injetada nas garrafas e a reação ocorre em menos de 16 h	[oxalato de amónio] = 28 g/l [ácido oxálico] = 15 g/l TR ¹ > 16 h	(Rasmussen e Nielsen, 1996)
Extração com HCl	Resíduos de lamas ativadas Fe recuperado: 80,7%	São adicionados 8 ml de HCL 0,5M às lamas. As lamas são deixadas a extrair durante 30 min num agitador orbital. De seguida são centrifugadas e o filtrado o sobrenadante, efetuando-se depois a medição do ferro extraído	[HCl] 0,5 M TR = 30 min	(Rasmussen e Nielsen, 1996)
Extração com HCl	Resíduos de aterro sanitário Fe recuperado: 91%	O tubo foi fechado depois da adição de HCl e amostra. A extração foi efetuada num agitador orbital a agitação constante. A amostra foi depois centrifugada e filtrada. Foi depois analisado o Fe ²⁺ e o ferro total	L/S =100 m seca resíduo 1 g [HCl] = 1M 200 rpm T =35 °C TR = 12 h	(Li <i>et al.</i> , 2010)
Extração com reagente de Tamm	Resíduos de aterro sanitário Fe recuperado: 93%	O reagente de Tamm passa juntamente com N ₂ e passa por uma coluna com enchimento de Cu, para remover o O ₂ . A amostra foi colocada numa garrafa selada onde foi injetado o reagente. Centrifugação e filtração da amostra e análise de Fe ²⁺ e ferro total.	L/S =100 m seca resíduo 1 g [HCl] = 1 M 200 rpm T= 35 °C TR = 12h	(Li <i>et al.</i> , 2010)
Precipitação por agente de neutralização	Resíduo AMD Fe recuperado: 93%	Fe extraído através de neutralização fracional. A neutralização do resíduo foi feita com NaOH até este atingir o pH de 3,2	T= 25 °C pH=3,2	(Schwarz <i>et al.</i> , 2012)

¹TR- tempo de residência

Os autores concluíram que este método se mostrou mais eficiente e rápido do que os métodos estudados anteriormente.

Rasmussen e Nielsen (1996) executaram um estudo com dois tipos de extração: Solução de oxalato e HCl. Para ambas as metodologias foram determinadas as quantidades de Fe²⁺ e ferro total com a leitura da absorvância com uma solução de ferrozina e por absorção atômica, respetivamente. A quantidade de Fe³⁺ foi estimada pela diferença entre o ferro total e

o Fe^{2+} . A metodologia de HCl requer um pH menor que 4 e mostra-se mais rápida (30 min) que a técnica do oxalato, e possui também a particularidade de proporcionar uma extração mais eficiente de Fe^{2+} . Isto acontece devido ao facto de parte do Fe^{3+} ser reduzido a Fe^{2+} durante o processo. A metodologia do oxalato é muito mais lenta (aproximadamente 16 h) mas proporciona melhores resultados absolutos (90,5% de ferro extraído vs 80,7% com HCl).

As experiências levadas a cabo por Li *et al.* (2010) visaram a extração de ferro de sedimentos de aterro sanitário através de duas metodologias distintas, HCl e reagente de *Tamm* ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). As técnicas aplicadas podem ser efetuadas em condições aeróbias embora no estudo em causa tenham sido aplicadas em condições anaeróbias. Constatou-se que existem diversas variáveis que interferem com a eficiência da extração como por exemplo a concentração de HCl, a velocidade da reação, a razão massa/volume, o tempo de extração ou a temperatura. O ferro extraído não foi nem oxidado nem reduzido pela ação dos reagentes. Verificou-se que a extração com HCl apresentou melhores resultados uma vez que a técnica envolvendo o reagente de *Tamm* era mais lenta e sem eficiências significativamente melhores. A concentração de Fe^{2+} foi estimada de acordo com o método da orto-fenantrolina, e o ferro total por absorção atómica. A quantidade de Fe^{3+} foi estimada pela diferença entre os valores anteriores.

Schwarz *et al.* (2012) procedeu à extração de ferro de resíduo AMD com NaOH como agente neutralizador obtendo uma percentagem de ferro extraído de 93%.

Em suma, existem várias metodologias na literatura para extrair ferro, no entanto, não é possível referir nenhuma como a mais efetiva. Isto acontece devido à variabilidade de resíduos dos quais o ferro pode ser extraído. Ainda assim, a metodologia de extração com HCl parece apresentar algumas vantagens como o facto de ser uma metodologia barata, com eficiências elevadas e relativamente rápida.

3.2. Carência química de oxigénio em sólidos

Não existe um protocolo exclusivo para realizar o teste de carência química de oxigénio em amostras sólidas. Os procedimentos existentes passam essencialmente pela adaptação de protocolos de ensaios de carência química de oxigénio para amostras líquidas. Por conseguinte, existem dois tipos de procedimentos com base no livro *Standard Methods* (SM): o método colorimétrico em refluxo fechado (CRC) e o método de titulação em refluxo aberto (ORT).

O método CRC possui algumas vantagens como o facto de consumir menos reagentes, o facto de ser um procedimento mais seguro do ponto de vista do executante e o facto de ser mais difícil haver contaminação da amostra já que esta se encontra fechada. Já o método ORT possui a vantagem de ser mais facilmente reprodutível. Em termos de desvantagens o método CRC possui a dificuldade de reprodutibilidade das amostras porque usa quantidades de amostra muito pequenas (da ordem de mg). Quanto ao método ORT possui dificuldades ao nível da execução experimental uma vez que envolve soluções perigosas para o ser humano a temperaturas relativamente elevadas num sistema aberto, bem como dificuldades ao nível da calibração.

A Tabela 3.2 compara algumas das metodologias experimentais encontradas na literatura para a determinação da CQO em amostras sólidas.

O estudo promovido por Bullock *et al.* (1995) visou verificar a influência de parâmetros como as características do efluente, idade e fonte de biomassa nos parâmetros de CQO e SV. Foram assim estudados os efluentes de esgoto municipal, do processo Kraft e lamas activadas. Obtiveram-se relações lineares entre os valores de CQO e SV para os três resíduos em estudo. A CQO foi obtida pelo método de SM-CRC, e verificou-se que o método se mostrou válido, embora também fosse descrito como sensível para resíduos com alto teor de compostos inorgânicos.

Raposo *et al.* (2008) debruçou-se sobre o método ORT, propondo uma modificação deste e comparando os resultados obtidos com os tradicionais SM-CRC e SM-ORT. Procedeu ao estudo de vários substratos padrão tais como hidrogenoftalato de potássio (KHP) ou CRM (*Certified Reference Material*), e ainda ao estudo de lamas anaeróbias. Verificou-se que o método proposto apresentou melhores resultados do que os métodos padronizados apresentando recuperações de CQO cerca de 15% superiores ao método SM-ORT e de entre 5 a 10% superior ao método SM-CRC.

Tabela 3.2 – Revisão bibliográfica das metodologias de carência química de oxigênio em sólidos

Técnica Usada	Amostra em estudo	Metodologia experimental	Conclusões	Referência
SM-CRC	Lamas ativadas Efluente de esgoto municipal Efluente de processo de Kraft	Filtrar amostras que contenham menos de 2 mg de sólidos suspensos. Inserir filtrado no <i>vial</i> e 2 ml de água destilada. Digerir amostra de acordo com <i>Standard method 5220 D-close reflux colorimetric method</i> (APHA, 1992). Centrifugar o sobrenadante e leitura da CQO para a gama de 0-900 mgO ₂ /l	Método satisfatório mas apresenta alguma variabilidade. Aplicar com precaução para resíduos com altos teores de sólidos inorgânicos	(Bullock <i>et al.</i> , 1996)
ORT modificado	Lamas anaeróbias	Pesar entre 100 a 150 mg em base seca para o reator e adicionar 10 ml de água destilada. Adicionar 20 ml de solução de digestão e 30 ml de solução ácida. Deixar a reagir durante 2h a 150°C. Deixar arrefecer, transferir para um erlenmeyer, titular com solução de sulfato de amônio ferroso até mudar de verde-claro para verde escuro 0,5 N	Recuperação de CQO da ordem de 100%, superior à recuperação obtida para os métodos padrão de SM-ORT e SM-CRC	(Raposo <i>et al.</i> , 2008)
SM-ORT	Resíduo de matadouro de gado suíno	Pesar 10 a 50 mg de amostra liofilizada para o tubo de digestão. Adicionar 50 ml de água destilada. Adicionar 25 ml de solução de digestão e 50 ml de solução ácida com agitação. Deixar a reagir a 150°C durante 2 h. Deixar arrefecer e transferir 25 ml de solução para um Erlenmeyer e adicionar 25 ml de água destilada e 2 gotas de indicador de ferroina. Titular com solução de sulfato de amônio ferroso 0,25N até mudar de verde-azulado para avermelhado.	Comparado com os valores de CQO teóricos, apresenta um erro de 8% e um desvio-padrão de 10,4%	(Noguerol-Arias <i>et al.</i> , 2012)
SM-CRC	Resíduo de matadouro de gado suíno	Pesar 10 a 200 mg de amostra diretamente no <i>vial</i> . Quando a massa de amostra for diferente de 200 mg, perfazer com água destilada até atingir 200 mg. Adicionar 3,6 ml de solução ácida e 3,6 ml de solução de digestão no <i>vial</i> . Deixar a reagir no termoreactor durante 2h a 150 °C. Deixar arrefecer e ler a absorvância no espectrofotómetro a 605 nm.	Comparado com os valores de CQO teóricos, apresenta um erro de 2,8% e um desvio-padrão de 1,4%	(Noguerol-Arias <i>et al.</i> , 2012)
ORT	Lamas ativadas	Pesar entre 80 a 120 mg amostra para o reator e adicionar 20ml de solução de digestão (0,2 M). Adicionar 30ml de solução ácida. Deixar a reagir durante 2 h a 148°C. Deixar arrefecer, transferir para um Erlenmeyer adicionar 3 gotas de ferroina e titular com solução de sulfato de amônio ferroso 0,5 M	Método apresenta maior desvio-padrão para amostras secas previamente quando comparado com o valor de CQO teórico (1,8% para amostras secas e 4,8% para amostras húmidas)	(Zupancic e Ros, 2012)

Noguerol-Arias *et al.* (2012) procurou comparar os dois métodos padronizados com uma modificação da metodologia SM-CRC. Esta metodologia proposta visava a introdução de

um sólido inerte (sulfato de magnésio), de modo a diluir a amostra sólida. O resíduo em estudo foi um resíduo de matadouro de gado suíno. Obtiveram-se resultados mais satisfatórios para este método quando comparado com o método SM-ORT tanto para o material de referência certificado: 953 g O₂ kg⁻¹ TS para um CQO teórico de 988 g O₂ kg⁻¹ TS ao invés de 900 g O₂ kg⁻¹ TS para o método SM-ORT; como para o resíduo em estudo: 2350 g O₂ kg⁻¹ TS para um CQO teórico de 2297 g O₂ kg⁻¹ TS ao invés de 2479 g O₂ kg⁻¹ TS para o método SM-ORT. Concluiu-se assim que a nova metodologia se mostrava apropriada para uma gama de 5 a 2500 g O₂ kg⁻¹ TS.

Finalmente, Zupancic e Ros (2012) procederam a uma investigação que visava obter uma nova metodologia para medir a CQO em sólidos. Essa metodologia passou por uma adaptação do método presente norma ISO 6060 e em DIN 38414. Os autores concluíram que esta técnica apresentava resultados ligeiramente mais precisos que os métodos que lhe serviram como base, contudo implicava mais gastos com reagentes, pelo que a sua utilização é limitada.

Existem duas metodologias base, e algumas adaptações destas, no entanto a aplicação da metodologia SM-CRC apresenta-se com alguma vantagem face à metodologia ORT, isto porque é mais prática, com menos consumo de reagentes dispendiosos e mais segura para o utilizador.

3.3. Aplicação do processo de *Fenton* em amostras sólidas

O processo de *Fenton* é uma das metodologias de estabilização química de resíduos com alto teor de matéria orgânica mais utilizada. É uma tecnologia usada principalmente em efluentes líquidos mas a sua aplicabilidade para resíduos sólidos tem vindo a ser considerada.

Neste contexto, procedeu-se a um levantamento de trabalhos anteriores, que são na maior parte recentes, uma vez que esta abordagem para sólidos ainda é relativamente nova. Verifica-se assim que a maior parte dos estudos sugere uma abordagem semissólida, (Tabela 3.3) ou seja, requerendo a preparação de uma suspensão líquido-sólido. Além disso a literatura refere várias condições ótimas no que toca a outros aspetos como a concentração de agente oxidante, a concentração de catalisador de ferro e pH, que parecem depender do resíduo a tratar.

Tabela 3.3 – Revisão bibliográfica da aplicação do processo de *Fenton* em biossólidos

Tipo de amostra	Principais propriedades	Condições de operação	Características das lamas obtidas	Referências
Lamas de ETAR	VS= 55% TS TS= 6% ρ = 1,048 kg/L	[H ₂ O ₂] = 25 g/kg TS pH = 3 [Fe ²⁺] = 1,67 g/kg TS T _R = 60-90 min Agitação= 250 rpm	Diminuição de sólidos maior que 20%	(Neyens <i>et al.</i> , 2003)
Lamas de aviário e suinicultura	Contém poluentes tóxicos Anilinas= 1,91 mg/kg TS Orto-nitroanilinas = 90,8 mg/kg TS	[H ₂ O ₂] = 9,8 mol/kg TS pH = 3,5 [Fe ²⁺] = 0,062 mol/kg TS L/S= 1,77 t _R = 6 h	Removidos os compostos tóxicos: Anilinas = 100%; Orto-nitroanilinas= 98,5%.	(Hu <i>et al.</i> , 2010)
Lamas de ETAR	VS= 54,44% TS TS= 1,8% SS= 13500 mg/L VSS =9500 mg/L	[H ₂ O ₂] =60 g/kg TS pH =3 [Fe ²⁺] =0,067 g/g H ₂ O ₂ t _R = 1 h Catalisador: FeSO ₄ Agitação=100 rpm	Procedeu-se anteriormente à realização do processo de <i>Fenton</i> à neutralização do resíduo com Ca(OH) ₂ e de seguida ao processo de DA. TS removidos: 28,2%; VS removidos: 26,8%; SS removidos: 39,6%; VSS removidos: 46,3%.	(Erden e Filibeli, 2010)

A investigação desenvolvida por Neyens *et al.* (2003) visava proceder à otimização do processo de *Fenton* para lamas de ETAR, pela via da otimização de três parâmetros: concentração do agente oxidante, concentração de Fe²⁺ e pH. Os valores ótimos encontrados foram 25 g de H₂O₂/kg TS, 1,67 g de Fe²⁺/kg de TS, e pH 3. O estudo foi feito a pressão e temperatura ambiente, e houve uma redução de 20% de sólidos nas lamas produzidas.

Hu *et al.* (2010) aplicou o processo de *Fenton* em fase semissólida para os resíduos de lamas de aviário e suinicultura, com o objetivo de remover compostos tóxicos. Os resultados deste estudo permitiram saber que com as condições de L/S de 1,77, pH 3, concentração de H₂O₂ de 9,8 mol/kg TS e concentração de Fe²⁺ de 3,4 g/kg TS, foi possível obter uma remoção de 100% de anilinas e 98,5 de orto-nitroanilinas, o que proporcionou o cumprimento do objetivo proposto para este estudo.

Finalmente, o estudo conduzido por Erden e Filibeli (2010) teve como objetivo a avaliação do processo de *Fenton* como um pré-tratamento do processo de digestão anaeróbia. Este pré-tratamento visava a redução de sólidos e uma maior produção de biogás no processo de digestão anaeróbia. Nesta investigação foram aplicadas as seguintes condições: concentração de H₂O₂ de 60g/kg TS, pH de 3, concentração de Fe²⁺ de 0,067 g/g H₂O₂, tempo de reação de 1 h e agitação de 100 rpm. O estudo mostrou que houve, de facto, uma redução da quantidade de sólidos, contudo não é possível inferir se esta diminuição terá ocorrido devido ao processo de *Fenton* ou à digestão anaeróbia posterior uma vez que as medições só foram efetuadas depois da execução dos dois processos. Por outro lado, verificou-se um aumento da produção de metano no reator anaeróbio quando as lamas foram pré-tratadas pelo sistema de *Fenton*.

Deste modo infere-se que já existem algumas experiências com amostras sólidas para este processo de estabilização química, o que mostra a sua aplicabilidade nestes sistemas. No entanto, ainda não há resultados da aplicação desta metodologia a um resíduo de bagaço de azeitona o que mostra o carácter inovador do trabalho desenvolvido durante esta tese. Todavia, o facto de não haver dados para comparação também se irá mostrar como uma limitação na análise de resultados.

4. METODOLOGIAS EXPERIMENTAIS

O presente capítulo visa a descrição das várias metodologias experimentais para a execução das diversas etapas do trabalho, mais especificamente para a caracterização dos resíduos de ferro bem como para o resíduo de bagaço de azeitona a tratar, e os processos de extração do ferro e o tratamento através do processo de *Fenton*. De salientar que para efeitos de validação dos resultados todos os ensaios foram efetuados pelo menos em duplicado.

4.1. Humidade

A determinação da humidade dos vários resíduos foi feita de acordo com a norma ASTM D2216 e envolveu a seguinte metodologia: secagem do vidro de relógio numa estufa a 105 °C, durante 1 h. De seguida, colocou-se 2 g da amostra fresca no vidro de relógio previamente pesado. O conjunto (amostra e vidro de relógio) foi colocado numa estufa a 105 °C até atingir massa constante (Quina, 2005).

A percentagem de humidade, H, é calculada pela Equação (4.1).

$$H (\%) = \frac{m_{amostra} - m_{amostra\ seca}}{m_{amostra}} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde $m_{amostra}$ é a massa de amostra fresca (g); $m_{amostra\ seca}$ é a massa de amostra seca a 105 °C (g).

4.2. Sólidos voláteis

A determinação dos sólidos voláteis (VS) teve por base a metodologia sugerida pelo *Standard Methods* (1992). Pesaram-se 1,85 g de amostra, previamente seca a 105 °C num cadinho de massa conhecida, previamente calcinado. Este conjunto (cadinho e amostra seca) foi colocado numa mufla a 550 °C durante 2 h. De seguida o conjunto foi deixado a arrefecer num exsiccador sendo depois novamente pesado. A diferença de massas obtida corresponde à fração de sólidos que foi volatilizada, SV, Equação (4.2).

$$SV (\%) = \frac{m_{amostra\ 105\ ^\circ C} - m_{amostra\ 550\ ^\circ C}}{m_{amostra\ 105\ ^\circ C}} \times 100 \quad (4.2)$$

Onde $m_{amostra\ 105\ ^\circ C}$ é a massa de amostra seca a 105 °C (g); $m_{amostra\ 550\ ^\circ C}$ é a massa de amostra seca a 550 °C (g).

4.3. pH, condutividade elétrica e potencial redox

O pH, a condutividade elétrica e o potencial redox foram determinados recorrendo ao equipamento *Multi-parameter analyser Consort (C863)*, em extratos aquosos obtidos numa razão L/S de 10 L/kg.

4.4. Azoto Kjeldahl total

A determinação do azoto *Kjeldahl* total foi realizada recorrendo ao equipamento *DKL Fully Automatic Digestion Units*, em 3 fases: digestão, destilação e titulação.

1. Para iniciar a fase de digestão, foram pesados 0,5 g de amostra que foram inseridos num tubo de digestão juntamente com uma pastilha de catalisador *Kjeldahl* e com 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (96%). Para o ensaio branco, foram inseridos os mesmos componentes excetuando a amostra. Os tubos foram colocados no digestor termostaticado onde posteriormente foi inserido o sistema de exaustão de vapores. Para dar início à digestão submeteu-se o sistema a um aquecimento até aos 420 °C, terminando o ensaio sido quando as amostras apresentaram um aspeto transparente e se verificou o aparecimento de vapores brancos. A duração da digestão depende do tempo que levar até as amostras produzirem vapores brancos, o que pode variar entre uma e várias horas.
2. Findo o processo de digestão os tubos foram arrefecidos até à temperatura ambiente sendo depois submetidos à etapa da destilação. Aqui, o tubo é colocado na unidade de destilação que é automática. No final recolhe-se o destilado.

3. Finalmente, titularam-se os destilados do branco e da amostra de modo a quantificar o azoto presente. Colocou-se 20 mL de H₃BO₃ em excesso e vermelho de metilo e verde de bromocresol no destilado e foi adicionado ácido clorídrico na mistura até esta atingir o ponto de viragem (mudar de cor verde para cinzento).

Para determinar o TKN presente na amostra recorreu-se à Equação (4.3).

$$TKN \left(\frac{mg}{g} \right) = \frac{V_{amostra} - V_{branco}}{m_{amostra}} \times 14,01 \times 1000 \times C_{HCl} \quad (4.3)$$

Onde, V_{amostra} e V_{branco} são os volumes de titulantes gastos na titulação da amostra e do branco, respetivamente; m_{amostra} é a massa de amostra usada; 14,01×1000 corresponde à massa molar do azoto (mg/mol) C_{HCl} é a concentração de titulante HCl (M).

4.5. Testes de germinação

Para quantificar uma amostra face ao seu nível de fitotoxicidade recorreu-se ao método descrito por Trautmann e Krasny (1997). Deste modo preparou-se um extrato aquoso numa razão L/S=10. Esta suspensão foi previamente agitada à temperatura ambiente e submetida a uma centrifugação durante 20 min. Antes de ser usada nos testes de germinação a amostra foi filtrada. Para dar início aos testes de germinação procedeu-se ao preenchimento das caixas de *Petri* com papel de filtro e 5 ml da suspensão preparada. De seguida foram inseridas 10 sementes de *Lepidium satium* o mais distribuídas pela caixa possível. Para cada amostra foram feitas 5 réplicas. De seguida as caixas de *Petri* foram deixadas no escuro numa estufa a 25 °C durante 48 h.

Depois deste período as caixas foram retiradas e foram medidos dois parâmetros, o número de sementes germinadas N_{SG} e o comprimento destas L_R com recurso a um paquímetro.

Para calcular o índice de germinação (GI) é necessário conjugar os parâmetros RSG e RRG de acordo com a Equação (4.4):

$$GI (\%) = \frac{RSG (\%) \times RRG (\%)}{100} \quad (4.4)$$

Onde GI é o índice de germinação; RSG é a percentagem relativa de germinação de sementes; RRG é a percentagem relativa do comprimento das raízes.

As percentagens relativas são calculadas pelas Equações (4.5) e (4.6).

$$RSG (\%) = \frac{N_{SG,T}}{N_{SG,B}} \times 100 \quad (4.5)$$

$$RRG (\%) = \frac{L_{R,T}}{L_{R,B}} \times 100 \quad (4.6)$$

Onde $N_{SG,T}$ corresponde a média aritmética do número de sementes germinadas em cada extrato (tratamento); $N_{SG,B}$ corresponde à média aritmética do número de sementes germinadas no ensaio branco; $L_{R,T}$ é o comprimento médio das raízes no extrato aquoso; $L_{R,B}$ corresponde o comprimento médio das raízes no branco.

A classificação dos GI teve por base as gamas indicadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação da fitotoxicidade com base nos índices de germinação obtidos com *Lepidium sativum* (adaptado de (Trautmann e Krasny, 1997))

GI (%)	Classificação qualitativa
>100	O material potencia a germinação e o crescimento da raiz das plantas
80-100	Não fitotóxico
60-80	Moderadamente fitotóxico
60-40	Fitotóxico
<40	Muito fitotóxico

4.6. Determinação de metais

Para a determinação da quantidade de ferro no resíduo é necessário proceder à sua digestão ácida com *acqua regia* numa proporção de 3:1 de HCl para HNO₃. Cerca de 0,5 g de amostra onde se adiciona *acqua regia* até dissolver a amostra numa placa aquecida sem entrar em ebulição. As amostras são introduzidas em cadinhos onde se procede a inserção dos ácidos até se observar uma dissolução das amostras sólidas. De seguida as amostras são filtradas em filtros com porosidade de 0,22 µm sendo depois diluídas em balões de 50 mL. A concentração

de metais é obtida por espectrometria de absorção atômica com chama medida com recurso ao aparelho *Perkin-Elmer 3300*.

4.7. Determinação do conteúdo fenólico

A determinação do conteúdo fenólico segue a modificação do método de *Gutfinger* (1981), que pressupõe a preparação de uma suspensão de 5 partes de hexano para 1 parte de amostra, ou seja, uma razão de 5:1 (v/w), devendo o pH ser ajustado a 3 com HCl. A extração é feita durante 1 h num agitador orbital. Filtra-se a amostra e retira-se o filtrado que contém as gorduras. De seguida procede-se a nova extração durante 5 h com metanol numa razão de 5:1 (5 partes de metanol para 1 parte de amostra).

A determinação do conteúdo fenólico efetua-se através de colorimetria a 725 nm, usando o reagente de *Folin-Ciocalteu* juntando-se num balão de 50 mL. Junta-se 0,6 mL de amostra, 40 mL de água destilada, 1,25 mL de reagente de *Folin-Ciocalteu*. Passados 3 minutos acrescenta-se 5 mL solução saturada de Na_2CO_3 (35%) e enche-se o resto do balão com água destilada. A medição da absorvância foi feita num espectrofotómetro *T60 spectrophotometer*.

4.8. Carência química de oxigénio em líquidas

A medição da carência química de oxigénio é efetuada de acordo com o procedimento sugerido pelo *Standard Methods* (1992). O procedimento passa pela preparação da amostra através de uma suspensão de razão L/S=10 L/kg. De seguida, são preparados os *vials* onde são introduzidos 1 mL de amostra, 1,2 mL de solução de digestão composta por dicromato de potássio 1,1% (w/w) (K_2CrO_7), ácido sulfúrico 16,7% (w/w) (H_2SO_4), sulfato de mercúrio 7,4% (w/w) (HgSO_4) e água 74,6% (w/w) e 2,8 mL de solução ácida composta por ácido sulfúrico (H_2SO_4) 90,4% (w/v) e sulfato de prata (AgSO_4) 9,6% (w/v). Depois de preparados, os *vials* devem ser deixados no reator *thermoreactor CR3000*, durante 2 h a 150°C. Após a reação as amostras deixam-se arrefecer até à temperatura ambiente, sendo de seguida medida a CQO num fotómetro *Photometer MPM 3000*, a 605 nm.

4.9. Carência química de oxigénio em sólidos

A medição da CQO em sólidos segue o método *Kit LCK914 COD Method (LCK)* (Noguerol-Arias *et al.*, 2012). O procedimento passa pela preparação de um *vial* contendo 10 mg de amostra e 390 mg de água destilada. A este valor deve-se juntar 3,6 ml de solução ácida composta por ácido sulfúrico (H₂SO₄) 90,4% (w/v) e sulfato de prata (AgSO₄) 9,6% (w/v) e 3,6 ml de solução de digestão composta por dicromato de potássio (K₂CrO₇) a 0,25 M. A reta de calibração foi elaborada com hidrogenoftalato de potássio (C₈H₅KO₄) com seguintes quantidades nos *vials*: 10, 25, 50, 75, 100 mg. Para que a massa total de amostra seja 400 mg adiciona-se a massa restante em água destilada. De seguida colocam-se 3,6 mL de solução ácida e 3,6 mL de solução de digestão nesta ordem. Depois de preparados, os *vials* estes devem ser deixados no reactor *thermoreactor CR3000*, durante 2 horas a 150°C. Após este período de tempo, as amostras deixam-se arrefecer até à temperatura ambiente, sendo de seguida medida a CQO num fotómetro *Photometer MPM 3000* a 605 nm.

4.10. Análise elementar de C, H, N, S

A análise elementar de C, H, N, S presentes no resíduo foi realizada através do equipamento *EA 1108 CHNS-O – Fisons*.

4.11. Extração do ferro

A extração do ferro dos resíduos foi feita seguindo o procedimento sugerido por Rasmussen *et al.* (1995). Pesa-se 2 g de amostra em base seca e depois adiciona-se 8 mL de solução HCl (0,1, 0,5, 1 ou 2M) e deixa-se a reagir com recurso a agitação magnética no tempo pretendido (15, 30, 45, 60 ou 120 min). De seguida procede-se a uma centrifugação durante 7 min a 3500 rpm e procede-se a filtração com filtro de porosidade 0,22 µm, para um balão volumétrico de 50 mL perfazendo a totalidade do volume com água destilada.

4.12. Quantificação do ferro

A quantificação do ferro foi realizada com recurso a dois métodos, um para quantificar o Fe^{2+} (método da orto-fenantrolina) e outro método para a quantificação do Fe^{3+} (método do tiocianato de potássio).

Método da orto-fenantrolina

Os iões de Fe^{2+} vão reagir com a fenantrolina originando compostos alaranjados que podem ser lidos com recurso a um espectrofotómetro uv/vis a 510 nm. A preparação das amostras passa por adicionar num balão volumétrico de 50 mL, 10 mL de amostra, 8 mL de HCl, 4 mL de acetato de sódio e 8 mL de fenantrolina. De seguida deve-se perfazer o balão até à marca com água destilada. A calibração deste método é feita com recurso a uma solução com sulfato de ferro (Skoog et al., 1996).

Método do tiocianato de potássio

Os iões de Fe^{3+} vão reagir com o tiocianato de potássio originando compostos de coloração rosa. Estes compostos podem ser lidos por espectrofotometria uv/vis a 480 nm. A preparação das amostras envolve a adição de 25 mL de amostra num balão volumétrico de 50 mL juntamente com 7,5 mL de ácido sulfúrico e 5 mL de tiocianato de potássio. A calibração é feita com recurso a uma solução de sulfato de ferro amoniacal (Sawyer and McCarty, 1978).

4.13. Método de estabilização química

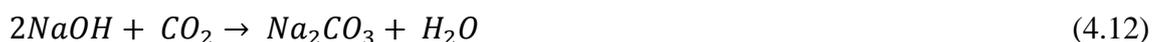
O tratamento de estabilização química usado neste trabalho teve por base a metodologia sugerida por Hu *et al.* (2010), e aplicaram-se as condições de operação propostas por Neyens *et al.* (2003). Assim, o processo de oxidação química foi aplicado em fase semissólida (L/S=5) em meio ácido (pH 3) com uma concentração de H_2O_2 de 25 g/kg TS e uma concentração de Fe^{2+} de 5,45 g/kg TS à temperatura e pressão ambiente. O pH pretendido foi alcançado por meio de uma solução de ácido sulfúrico (2 M).

No presente trabalho foi seguida a metodologia *semi-batch*. Neste procedimento utilizou-se um balão de fundo redondo com uma capacidade de 0,5 L, com três entradas, onde a amostra foi colocada e agitada magneticamente. Uma das entradas do reator estava ligada através de um tubo a dois lavadores-de-gases em série que continham a solução de NaOH.

Este aparato experimental permite que os gases libertados na reação borbulhem nas soluções, promovendo a reação entre o NaOH e o CO₂.

A avaliação da eficiência do processo consiste na quantificação de três parâmetros: o CO₂ libertado durante a reação de *Fenton*, a CQO, e os sólidos voláteis. A quantificação da CQO deu-se através da aplicação da técnica de CQO em sólidos descrita na secção 4.9 nas lamas finais após a reação de *Fenton*. Os sólidos voláteis seguiram a metodologia proposta anteriormente na secção 4.2 sendo esta aplicada às lamas produzidas. De referir que as lamas usadas para a determinação da CQO e dos sólidos voláteis foram neutralizadas ainda no reator com a adição de 10 mL de NaOH (0,5 M) e foram secas numa estufa a 60°C durante 2 dias.

A quantificação do CO₂ libertado é feita por intermédio de uma solução de NaOH (0,5 M) que ao reagir com o gás forma carbonatos de sódio e água como indica a reacção, Equação (4.12).



De seguida, foi adicionada uma solução de BaCl₂ (0,7 M) – com metade do volume de NaOH inicial – precipitando os carbonatos formados, sob a forma de BaCO₃, Equação (4.13).



Posteriormente, adicionaram-se 3 a 4 gotas de fenolftaleína e titularam-se as soluções com HCl (0,5 M) até viragem do indicador, de modo a calcular o NaOH que não reagiu.

Depois de registado o volume de HCl utilizado na titulação, o CO₂ produzido na reação, C-CO₂ foi quantificado por meio da Equação (4.14).

$$CO_2 \cdot C_{amostra} (mg) = \left(\frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH\ real}}{1000} - \frac{V_{HCl} \cdot C_{HCl\ real}}{1000} \right) \frac{1}{2} \cdot 12000 \quad (4.14)$$

Onde V_{NaOH} é o volume de solução de NaOH colocada inicialmente nos lavadores de gases; C_{NaOH real} é a concentração da solução NaOH (mol/L); V_{HCl} é o volume de solução de HCl utilizada na titulação (mL); C_{HCl real} é a concentração da solução HCl (mol/L); 1000 é o fator de conversão de mililitro para litro; ½ é a correção estequiométrica de acordo com a Eq.(4.12); 12000 é o peso molecular do carbono (mg/mol).

5. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo apresenta-se os principais resultados obtidos, e conseqüente análise crítica dos mesmos. Assim o capítulo encontra-se dividido em cinco secções distintas: Caracterização dos resíduos em ferro; Caracterização dos resíduos ricos em matéria orgânica; Extração do ferro dos resíduos ricos em ferro; Otimização do processo de estabilização química; Aplicação dos resíduos ricos em ferro como catalisadores do processo de estabilização química.

5.1. Caracterização dos resíduos ricos em ferro

A escolha dos resíduos ricos em ferro teve como base a escolha materiais com alto neste elemento provenientes de indústrias distintas. Assim procurou-se selecionar resíduos que além do alto teor em ferro não apresentassem impactos ambientais significativos, podendo ser aplicados para remediação ambiental.

Da indústria mineira escolheu-se o resíduo AMD neutralizado que ainda não possui uma forma de valorização efetiva proveniente de uma unidade mineira. O facto de estar neutralizado torna-o menos perigoso para o ambiente. Este material apresenta um aspeto semelhante a pedras de argila secas mas de maior dureza.

As lamas de *Fenton* são um resíduo proveniente do tratamento de efluentes líquidos por processos avançados de oxidação, nomeadamente pelo processo de *Fenton*. As lamas em estudo vêm de uma unidade de tratamento de uma indústria de detergentes. Estes materiais possuem uma quantidade de ferro significativa e são menos perigosos para o ambiente, e por consequência mais fáceis de reaproveitar, do que o efluente de decapagem ácida, por exemplo. Este resíduo apresenta-se como uma lama castanha espessa e de textura mole.

O resíduo de pó de ferro é bastante comum e possui várias aplicações na indústria metalúrgica, tratamento de superfícies entre outras. Este resíduo provém de uma metalúrgica. Apesar de ser provavelmente o resíduo com maior teor em ferro, são bastante escassos os estudos efetuados sobre este sólido enquanto catalisador para a reação de *Fenton* no tratamento de resíduos sólidos, uma vez que é bastante requisitado para outras aplicações. O pó de ferro tem um aspeto de um pó cinzento-escuro, denso e que é facilmente atraído por um íman.

A aparência dos diversos resíduos pode ser observada na Figura 5.1.

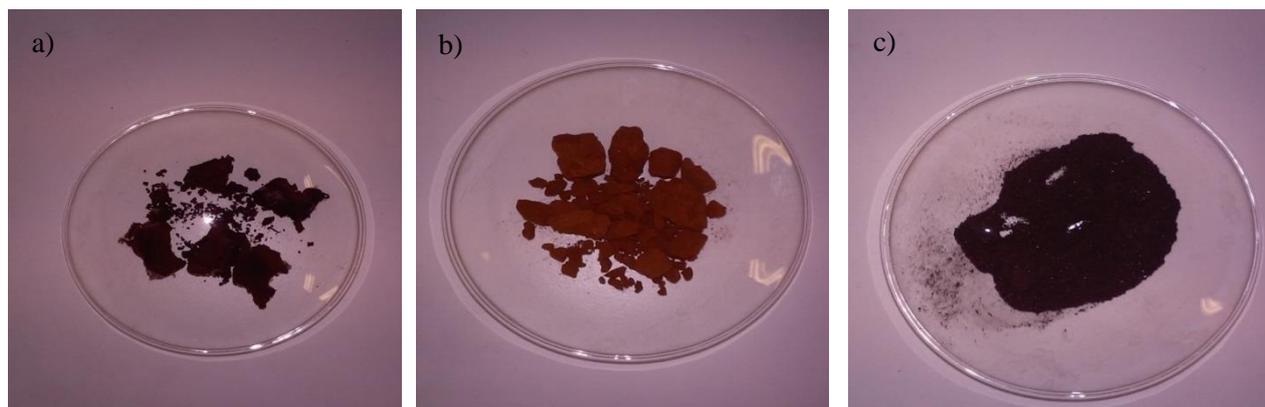


Fig. 5.1 – Resíduos de ferro escolhidos: lamas de *Fenton*, resíduo AMD neutralizado e pó de ferro respectivamente

De seguida são apresentadas as principais características físico-químicas aprestandas por estes resíduos:

5.1.1. Lamas de *Fenton*

A tabela 5.1 resume as principais características das LF bem como alguns valores da literatura

Tabela 5.1 – Caracterização química das lamas de *Fenton*

Parâmetro	Lamas de <i>Fenton</i>	Moravia <i>et al.</i> (2011)	Lee e Shoda (2008)	Benatti <i>et al.</i> (2009)
Humidade (%)	52,1±2,3	n.d.	95,6	n.d.
SV (%)	52,8 ±0,8	n.d.	0,9	n.d.
pH	6,95 ±0,08	2,9	7,36	n.d.
Condutividade (mS/cm)	2,67 ±0,02	n.d.	n.d.	n.d.
Potencial redox (V)	0,108±0,01	n.d.	n.d.	n.d.
CQO (mgO ₂ /l)	2752 ±56	2465	4300	n.d.
Fe	343,1 ±31,4 (g/kg)	1,765 mg/l	16,7g/l	400,065 (g/kg)
Razão C/N	21,33	n.d.	n.d.	n.d.
Análise elementar (w/w)				
%C	32,21	n.d.	n.d.	n.d.
%N	1,51	n.d.	n.d.	n.d.
%H	5,87	n.d.	n.d.	n.d.
%S	1,65	n.d.	n.d.	n.d.

Como se pode observar na Tabela 5.1, as LF apresentam parâmetros bastante heterogêneos, isto porque a sua origem depende do efluente ao qual o processo avançado de oxidação foi aplicado. Assim é normal assistir a discrepâncias relativamente aos valores obtidos e aos valores da literatura. Estes resíduos geralmente costumam ter um alto teor de ferro como se pode comprovar quer pelos valores obtidos na presente investigação quer pelos valores da literatura (Benatti *et al.*, 2009). Também é de salientar que as lamas podem apresentar pH distintos caso sejam ou não neutralizadas, o que é um procedimento comum no seu tratamento. As lamas estudadas assim como as de Lee e Shoda (2008) foram neutralizadas apresentando um pH de aproximadamente 7. Contudo, as lamas de Moravia *et al.* (2011) apresentam um pH resultante do processo de *Fenton* ou seja, próximo de pH de 3, (Neyens *et al.*, 2003). Relativamente à razão C/N, verifica-se que as lamas possuem uma razão da ordem de 20% que teoricamente permite o crescimento dos microrganismos sem requerem uma fonte de azoto extra. O resíduo possui um alto teor em matéria orgânica medido indiretamente através da CQO o qual se aproxima do dos obtidos pela literatura (Moravia *et al.*, 2011). De facto, no fim da oxidação dos efluentes líquidos pelo processo de *Fenton*, procede-se à adição de agentes alcalinos que promovam a precipitação dos iões de ferro presentes em solução. Este procedimento leva à coagulação de alguma matéria orgânica que será então arrastada do líquido para as lamas.

Para os parâmetros como a condutividade e o potencial redox não foram encontrados dados na literatura que permitissem a comparação. Contudo, verifica-se um potencial redox positivo, o que influencia as espécies de ferro presentes no resíduo. A avaliação das espécies de ferro pode ser analisada no diagrama de *Pourbaix*, presente na figura 5.2 que mostra o potencial redox em função do pH.

Assim dado que o pH e o potencial redox deste resíduo são 6,95 e 0,108 V respetivamente é esperado que predomine a espécie Fe_2O_3 e a espécie Fe^{2+} (potencial redox: 0,108 V; pH: 6,95). Também na literatura é sugerido que este resíduo possua ferro sob a forma de óxidos (Lee e Shoda, 2008).

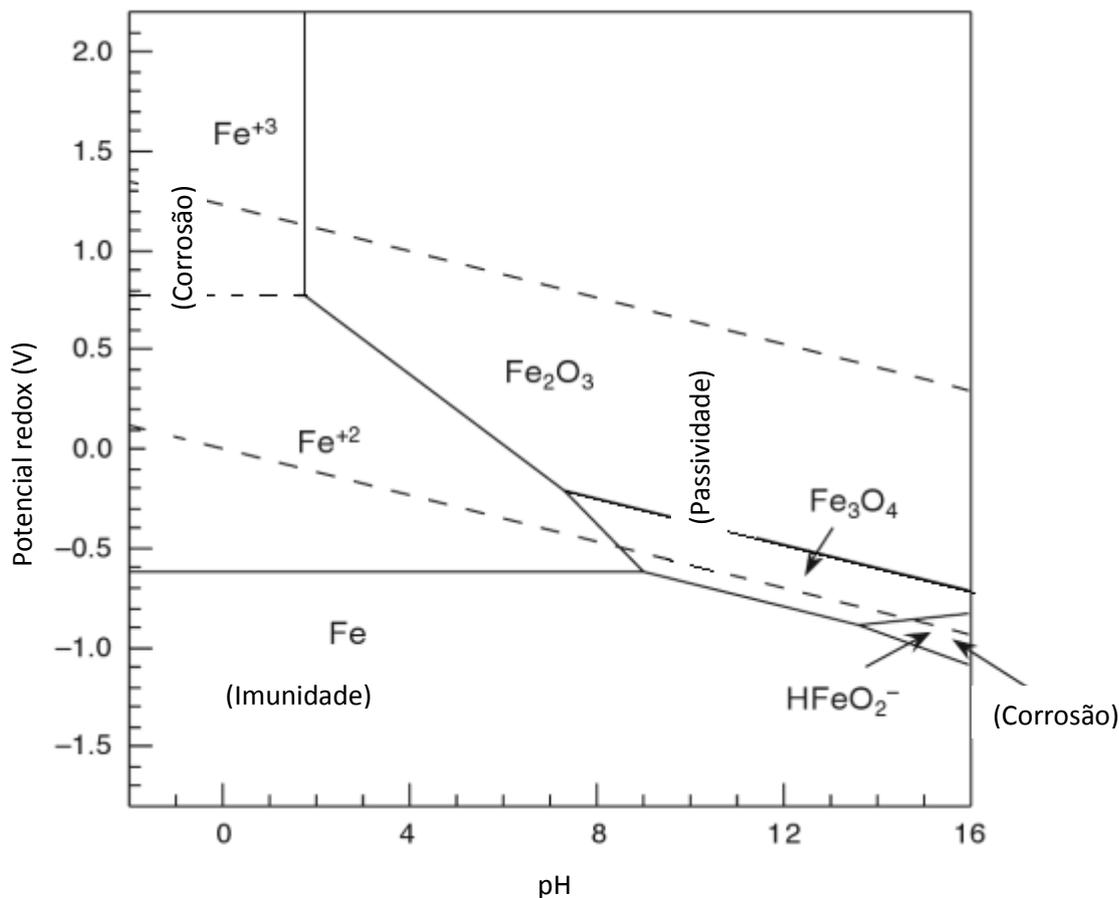


Fig. 5.2 – Diagrama de *Pourbaix* para o ferro a 25°C, adaptado de (McCafferty, 2010)

5.1.2. Resíduo AMD neutralizado

A tabela 5.2 mostra que o resíduo de AMD apresenta um valor de humidade baixo e que os valores calculados de sólidos voláteis são concordantes com os determinados pela literatura (Zinck *et al.*, 1997). O pH do resíduo considerado é ligeiramente inferior ao referido por ambas as referências da literatura, o que vem em resultado das condições de neutralização utilizadas. Ainda assim, o resíduo AMD tende a ser neutro ou ligeiramente alcalino. De acordo com a CQO determinada, este resíduo é pobre em matéria orgânica o que está de acordo com a sua origem predominantemente mineral. Relativamente à quantidade de ferro, o resíduo em análise mostra uma quantidade cerca de duas a três vezes superior às referências da literatura. O potencial redox exibido pela amostra não se encontra significativamente afastado do potencial redox dos valores indicados na bibliografia (Fiset *et al.*, 2003), o que mostra que este parâmetro não é muito afetado pelo fator do local da recolha das amostras ao invés da quantidade de ferro.

Tabela 5.2 – Caracterização química do resíduo AMD neutralizado

Parâmetro	Resíduo AMD	Fiset <i>et al</i> (2003)	Zinck <i>et al</i> (1997)
Humidade (%)	4,46 ±0,48	n.d.	n.d.
SV (%)	17,1 ±8,3	n.d.	15,2
pH	6,38 ±0,04	8,76	9,34
Condutividade (mS/cm)	4,96 ±0,01	n.d.	n.d.
Potencial redox (V)	0,153±0,040	0,301	0,058
CQO (mgO ₂ /l)	95,43 ±5,0	n.d.	n.d.
Fe (g/kg)	588,3±6,2	190	281
Ca (%)	n.d.	37	10,2
Cu (%)	n.d.	<0,001	0,001
Mg (%)	n.d.	0,81	2,6
Análise elementar (w/w)			
%C	0,58	10,5	n.d.
%N	0,29	n.d.	n.d.
%H	0,96	n.d.	n.d.
%S	0,29	0,44	6,56
Metais pesados			
As (%)	n.d.	3,7x10 ⁻⁵	<0,0016
Cd (%)	n.d.	1,82 x10 ⁻⁵	<0,0001
Cr (%)	n.d.	n.d.	<0,055
Hg (%)	n.d.	<3 x10 ⁻⁵	<0,0008
Ni (%)	n.d.	1,73 x10 ⁻³	<0,11
Pb (%)	n.d.	2,37 x10 ⁻⁵	<0,45

Analisando o diagrama de *Pourbaix*, para o pH apresentado (6,38) e para o potencial redox apresentado (0,153 V), o ferro no resíduo deverá estar nas formas de Fe₂O₃ e de Fe²⁺, em semelhança às lamelas de *Fenton*. Em termos de zona, encontra-se no limite entre a zona de passividade (onde é mais provável a formação de óxidos) e a zona de corrosão (onde as espécies produzidas estão mais sujeitas às reações de corrosão).

Relativamente a outros parâmetros, verifica-se que seria interessante proceder a análise de metais pesados na amostra, porque é um fator importante devido ao facto de ser um dos principais problemas ambientais associados a este tipo de resíduos.

5.1.3. Pó de ferro

O pó de ferro é um resíduo bastante valorizado, essencialmente para aplicações na indústria metalúrgica ou enquanto elemento do processo de tratamento de superfícies. A sua aplicação em estudos de remediação ambiental, em geral, não inclui uma caracterização química, debruçando-se somente pelas propriedades de superfície e propriedades mecânicas.

Procedendo à análise da Tabela 5.3 conclui-se que o resíduo apresenta sinais de humidade reduzidos e de sólidos voláteis desprezáveis, (daí o seu valor de CQO bastante reduzido) verificando que se trata de um resíduo essencialmente metálico. Dos três resíduos em estudo é o que apresenta maior teor em ferro (cerca de 90% da sua composição).

Tabela 5.3 – Caracterização química do pó de ferro

Parâmetro	Pó de ferro
Humidade (%)	0,71±0,04
SV (%)	0±0,1
pH	7,0±0,3
Condutividade (mS/cm)	0,16 ±0,05
Potencial redox (V)	-0,692±0,02
CQO (mgO ₂ /l)	96,63 ±5,47
Fe (g/kg)	899,21 ±42,98
Análise elementar (w/w)	
%C	4,548
%N	0,220
%H	<100 ppm
%S	0,274

O potencial redox de -0,692 V e o pH de 7 sugerem que a fase mais predominante é a fase de Fe metálico, de acordo com o diagrama de *Pourbaix* presente na figura 5.2. Esta fase, a fase de imunidade, difere das fases dos outros resíduos, pois trata-se da zona onde as reações favoráveis são no sentido da redução de ferro não ocorrendo a corrosão do ferro. Assim a fase metálica (Fe) é a fase predominante. A presença desta fase, a confirmar-se, deverá produzir resultados mais efetivos uma vez que a espécie de valência zero é muito mais efetiva que as espécies da fase de passividade e de corrosão.

5.2. Caracterização dos resíduos ricos em matéria orgânica

A seleção do resíduo rico em matéria orgânica a tratar teve por base critérios como o impacto ambiental, aplicação do resíduo, disponibilidade e também estudos prévios relativamente à aplicação do tratamento de estabilização química a esse resíduo. Deste modo o resíduo rico em matéria orgânica escolhido para aplicar o processo de estabilização química foi o bagaço de azeitona de duas fases (BA2F) (ver Figura 5.3).



Fig. 5.3 - Bagaço de azeitona de duas fases moído

O bagaço de azeitona de duas fases é um resíduo rico em matéria orgânica e pode causar alguns problemas ambientais se não for gerido adequadamente. O seu tratamento mais comum é a incineração com aproveitamento energético, uma vez que possui um alto poder calorífico, embora também possa ser usado em processos de compostagem e esteja em estudo a sua utilização para a produção de compostos de alto valor como o furfural, ou o xilitol (Freitas, 2007).

A caracterização físico-química efetuada a este material procurou avaliar parâmetros como a humidade, os sólidos voláteis, pH, potencial redox, condutividade, CQO, TKN, teor em fenóis e ainda o parâmetro biológico fitotoxicidade. Esta caracterização permite comparar o resíduo com outros estudos feitos sobre o bagaço de azeitona presentes na literatura tal como se indica na tabela 5.4.

O resíduo considerado apresenta um teor de humidade bastante reduzido divergindo de alguns valores da literatura (Albuquerque *et al.*, 2004). Pelo contrário apresenta uma elevada percentagem de matéria volátil. Estes resultados são superiores aos obtidos por outros estudos (Araújo, 2008).

Tabela 5.4 – Caracterização química do bagaço de azeitona de duas fases

Parâmetro	Bagaço de azeitona	Fernandéz-Rodríguez <i>et al.</i> (2014)	Albuquerque <i>et al.</i> (2004)	Ilay <i>et al.</i> , (2013)	Araújo (2008)
Humidade (%)	4,75±0,27	n.d.	64	n.d.	7,9
SV (%)	98,89±0,24	23	n.d.	n.d.	81
pH	5,29	7,9	5,32	5,7	n.d.
Potencial Redox (mV)	296±10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Condutividade (µS/cm)	996±15	n.d.	342	822	n.d.
Fitotoxicidade	GI=68	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TKN (mg/g)	1,32±0,03	3,6	n.d.	n.d.	n.d.
Fenóis (%)	0,17	n.d.	n.d.	0,706	n.d.
CQO em sólidos (gO ₂ /kg)	4107±89	3311	n.d.	n.d.	n.d.
Azoto (%)	n.d.	n.d.	n.d.	1,12	n.d.
Fe (mg/g)	n.d.	n.d.	0,614	n.d.	n.d.
TOC (mg/g)	n.d.	n.d.	519	n.d.	n.d.
Razão C/N	n.d.	47,8	n.d.	n.d.	n.d.

Quanto ao pH verifica-se que se trata de um resíduo ligeiramente ácido o que vai de acordo à literatura ((Albuquerque *et al.*, 2004) e (Ilay *et al.*, 2013)). O potencial redox medido em suspensão aponta para valores próximos de 0 V. Quanto à sua fitotoxicidade, este resíduo mostra-se moderadamente fitotóxico (correspondente a um GI de 68), o que significa que não deve ser aplicado diretamente em solos sob pena de causar danos nas espécies envolventes. Assim, este resíduo deve ser sujeito a algum tipo de tratamento que minimize o seu impacto ambiental. O resíduo apresenta também valores de Azoto *Kjeldhal* reduzidos (ligeiramente mais reduzidos que os obtidos por Fernandéz-Rodríguez *et al.* (2014)), o que significa que possui uma baixa quantidade de azoto orgânico e amoniacal (sem nitratos ou nitritos). O conteúdo fenólico determinado também é reduzido mas é semelhante ao obtido por (Obied *et al.*, 2005). De facto, no sistema de duas fases há (além de bagaço) a produção de uma elevada quantidade de águas ruças que serão mais ricas em compostos fenólicos do que o resíduo sólido produzido.

Finalmente, deve notar-se que o bagaço de azeitona possui uma CQO elevada, o que resulta de um alto teor em matéria orgânica. Quando comparado com o estudo efetuado por Fernández-Rodríguez *et al.* (2014), verifica-se que o bagaço de azeitona possui uma CQO maior em cerca de $1000 \text{ g O}_2 \text{ kg}^{-1}$. Esta discrepância pode ter que ver com a técnica utilizada, uma vez que a técnica para CQO em sólidos é algo sensível, contudo verifica-se que ambos os valores permitem inferir que se trata de um resíduo com alto teor em matéria orgânica.

Existem outros parâmetros cujo valor seria interessante ser analisado e comparado com os valores da literatura, designadamente o TOC, a razão C/N ou o Ferro total, porém não houve a possibilidade de fazer estes testes. Analisando os valores disponíveis na literatura espera-se que o resíduo apresente um TOC de cerca de 50%, ou seja um alto teor de carbono presente em compostos orgânicos. Já quanto ao ferro é esperado que o bagaço de azeitona possua muito pouco ferro. Finalmente, é esperada uma razão C/N entre 20 e 50 (Fernández-Rodríguez *et al.*, 2014).

5.3. Extração do ferro dos resíduos ricos em ferro

A maior parte dos resíduos ricos em ferro contêm na sua composição uma fração que não tem interesse para o processo de estabilização química. Deste modo, o processo de extração deste metal visa proporcionar apenas a aplicação da fração útil, ao invés da aplicação do resíduo na sua totalidade. Na prática, a aplicação do resíduo na sua totalidade pode proporcionar resultados menos previsíveis em função de conter outras frações que poderão afetar negativamente a reação pretendida. Outra questão relacionada com a extração prende-se com a quantificação e qualificação das espécies de ferro presentes nos resíduos. É importante ter dados reais relativamente às espécies presentes no resíduo e não utilizar só os dados provenientes do diagrama de *Pourbaix*, que são somente dados teóricos.

Existem várias metodologias de extração descritas pela literatura, como foi analisado na secção 3.2, sendo que a metodologia escolhida foi a extração com HCl devido ao facto de se apresentar como uma metodologia simples, rápida e com bons resultados obtidos. Deste modo procurou-se otimizar as condições mais propícias para efetuar a extração recorrendo a várias concentrações de HCl (0,1; 0,5; 1 e 2 M) e a vários tempos de extração (15; 30; 45 e 60 min). O processo de extração foi aplicado somente aos resíduos de LF e ao resíduo AMD uma vez que se tratam dos resíduos com uma percentagem de ferro menor, e por consequência, com mais matéria que pode interferir na reação de *Fenton*. A quantificação do ferro extraído foi

feita com recurso ao método da orto-fenantrolina (para o Fe^{2+}) e o método do tiocianato de potássio (para o Fe^{3+}).

5.3.1. Lamas de *Fenton*

As lamas de *Fenton* apresentam um conteúdo de ferro total, medido por absorção atómica de 343 mg/g. As condições aplicadas a este resíduo foram: concentração de HCl de 0,5M, 1M, 2 M e tempos de extração de 15, 30, 45 e 60 min.

A Figura 5.4 permite avaliar a quantidade de Fe^{2+} em a), e de Fe^{3+} em b) extraída nas diversas condições testadas.

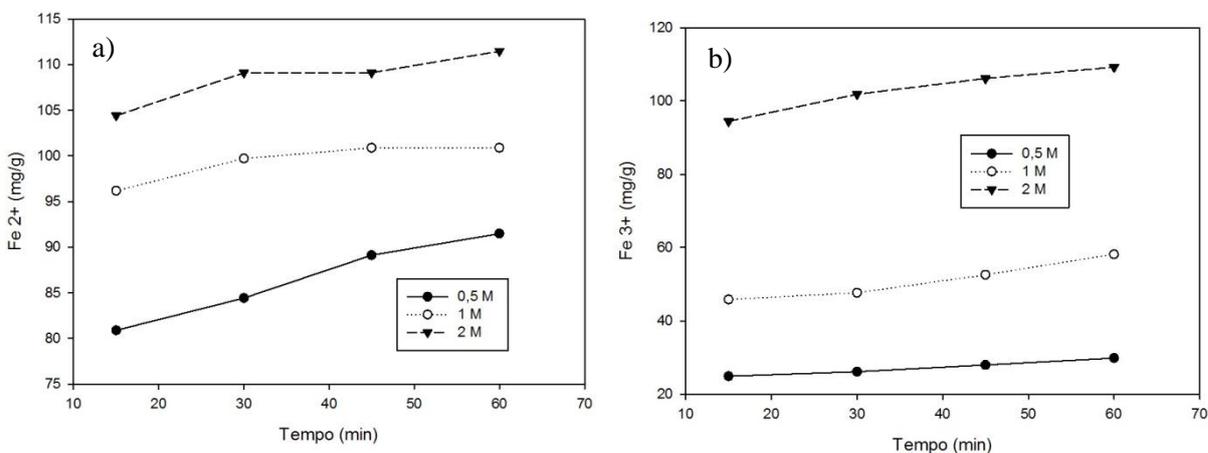


Fig. 5.4 – Quantidade de a) Fe^{2+} e b) Fe^{3+} extraídos das lamas de *Fenton* com diferentes concentrações de HCl

Analisando a figura 5.4 verifica-se que os melhores resultados correspondem à concentração de 2 M e 60 min de extração, o que de certo modo seria expectável já que se trata da maior concentração em estudo e do maior tempo de extração.

Relativamente às espécies extraídas, observa-se que a extração de Fe^{2+} é significativamente mais fácil quando comparada com Fe^{3+} . Só o HCl 2 M permite extrair o Fe^{3+} em quantidades mais elevadas. Analisando o tempo de extração, verifica-se que só a partir dos 45 min é que ambas as espécies tendem a atingir o estado estacionário. A quantidade de ferro extraído aumenta com o aumento da concentração de HCl para ambas as espécies, embora para a o Fe^{3+} esse aumento seja muito relevante para a concentração de 2 M.

De seguida são analisados os resultados para cada concentração de HCl testada. A Figura 5.5 mostra os resultados para a concentração de 0,5 M.

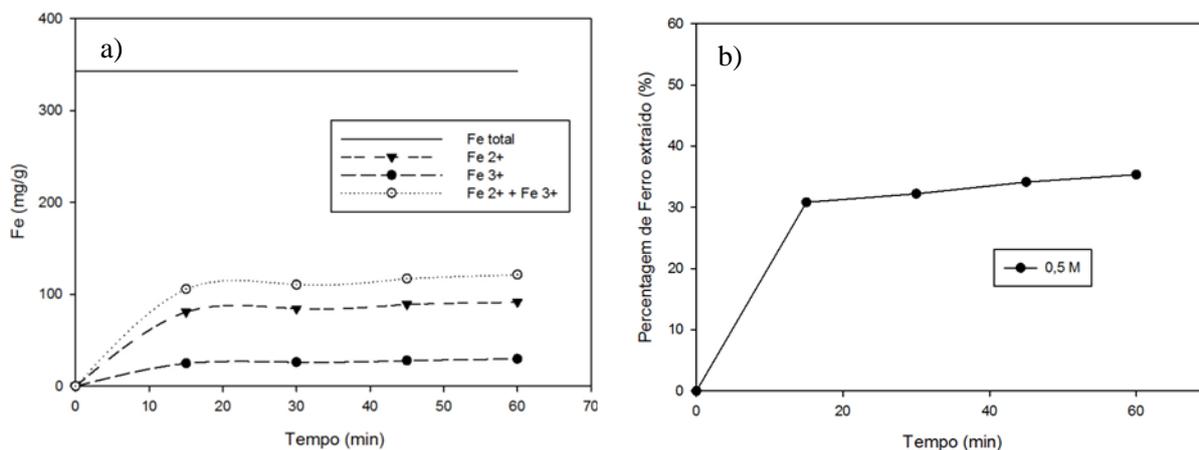


Fig. 5.5 – a) Extração do ferro das lamas de *Fenton* para HCl de 0,5 M, b) Percentagem de Fe extraído

Analisando a figura 5.5 b) observa-se que para HCl 0,5 M os resultados não são particularmente satisfatórios, observando-se uma percentagem de ferro extraído máxima de cerca de 35%, correspondente ao tempo de 60 min e a mínima é de 31%. Conclui-se assim que o tempo de extração não tem grande influência para esta concentração de HCl, essencialmente porque nestas condições não se consegue dissolver o resíduo numa grande extensão. A Figura 5.6 a)-b) mostra os resultados para HCl 1 M.

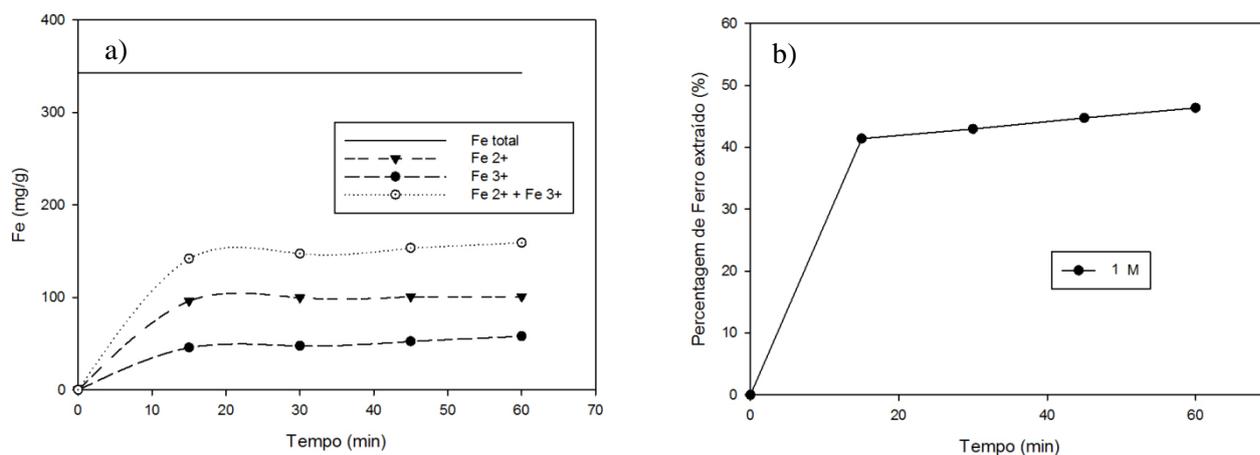


Fig. 5.6 – a) Extração do ferro das lamas de *Fenton* para HCl de 1 M b) Percentagem de Fe extraído

A Figura 5.6 mostra que para o HCl 1 M a eficiência de extração aumenta para cerca de 45%. Verifica-se também um fenómeno semelhante ao ocorrido para a concentração de 0,5 M, ou seja, aumentando o tempo de 15 para 60 min, o acréscimo na percentagem de ferro extraído é de apenas 5%.

A Figura 5.7 demonstra os resultados para a concentração de HCl de 2 M.

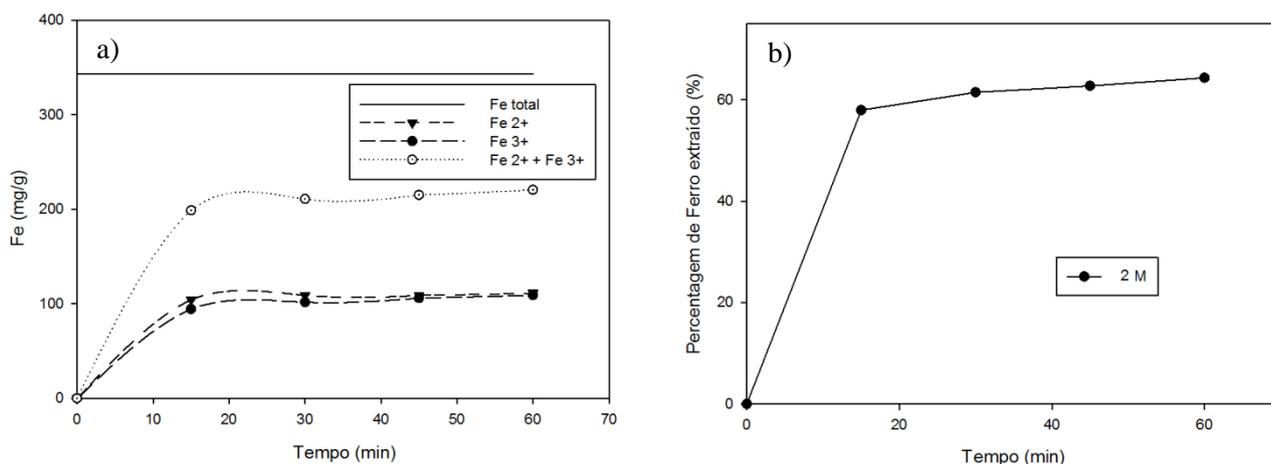


Fig. 5.7– a) Extracção do ferro das lamas de *Fenton* para HCl de 2 M b) Percentagem de Fe extraído

A análise da Figura 5.7 permite concluir que o aumento da concentração de HCl para 2 M permite uma melhoria de eficiência da extracção até valores próximos dos 65%. Este facto deve-se essencialmente ao aumento significativo do Fe^{3+} extraído. Este acréscimo de Fe^{3+} tem que ver com o facto de serem necessárias condições mais ácidas para extrair esta espécie de ferro já que os óxidos de Fe^{3+} têm uma ligação mais forte aos iões de oxigénio do que os óxidos dos iões Fe^{2+} (Rasmussen e Nielsen, 1995). Quanto ao fator tempo, conclui-se que, como nos casos anteriores, não é determinante.

Finalmente a Figura 5.8 permite comparar a fração extraída para as várias concentrações e tempos.

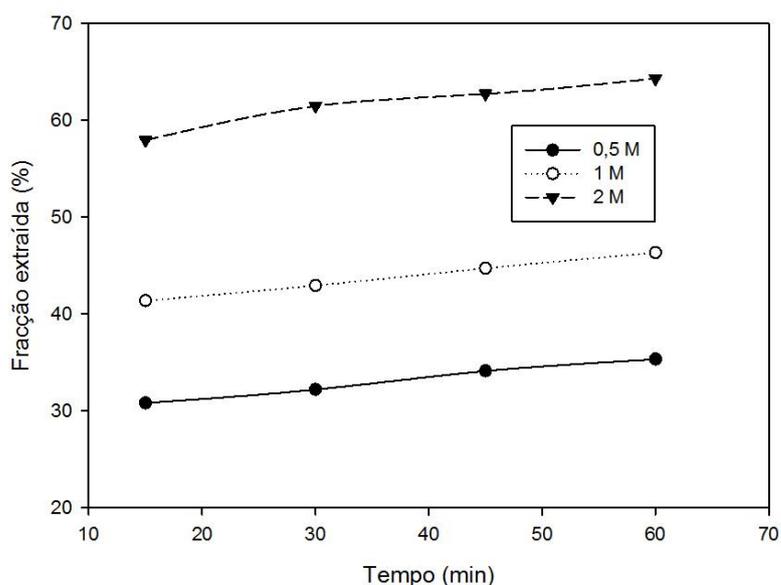


Fig. 5.8 – Fração de ferro extraída para as diversas concentrações

A Figura 5.8 permite concluir que o máximo obtido foi de cerca de 65% de ferro extraído para o HCl 2 M e 60 min de extração. De modo a obter resultados mais satisfatórios a principal sugestão a considerar seria aumentar a concentração de HCl, uma vez que se concluiu previamente que o tempo de extração não é um fator muito importante neste caso.

5.3.2. Resíduo AMD neutralizado

O resíduo AMD neutralizado apresenta um conteúdo de ferro total, medido por absorção atômica de 588 mg/g. As condições de aplicadas a este resíduo foram: concentração de HCl de 0,1, 1 e 2 M e tempos de extração de 15, 30, 45 e 60 min.

A Figura 5.9 permite avaliar as quantidades de Fe^{2+} e Fe^{3+} extraídas nas diversas condições:

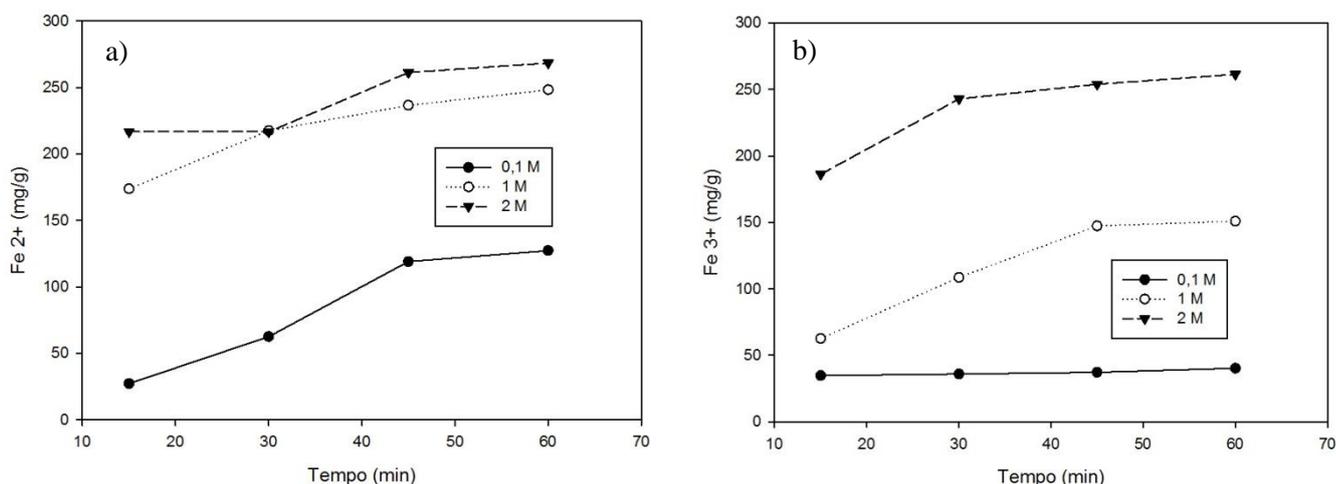


Fig. 5.9 – Quantidade de a) Fe^{2+} e b) Fe^{3+} extraídos do resíduo AMD neutralizado

Observando a Figura 5.9 a) e b) verifica-se que os melhores resultados obtidos correspondem à concentração de 2 M e ao tempo de extração de 60 min, como já tinha ocorrido para as lamas de *Fenton*. Estes resultados são os esperados, pois como já foi dito anteriormente, uma maior concentração de HCl corresponder a mais disponibilidade de H_3O^+ para reagir com o resíduo e extrair mais ferro.

Os resultados evidenciam que para tempos de extração superiores aos 15 min a diferença entre a extração com HCl 1 M e 2 M é relativamente reduzida, mostrando que se o objetivo fosse somente extrair Fe^{2+} a concentração ótima poderia ser 1 M. Para a espécie de Fe^{3+} verifica-se que o tempo de extração é relevante para concentrações mais elevadas (quase mais 100 mg extraídos para 1 M), e que a concentração de 2 M consegue uma extração de quase o dobro de 1 M.

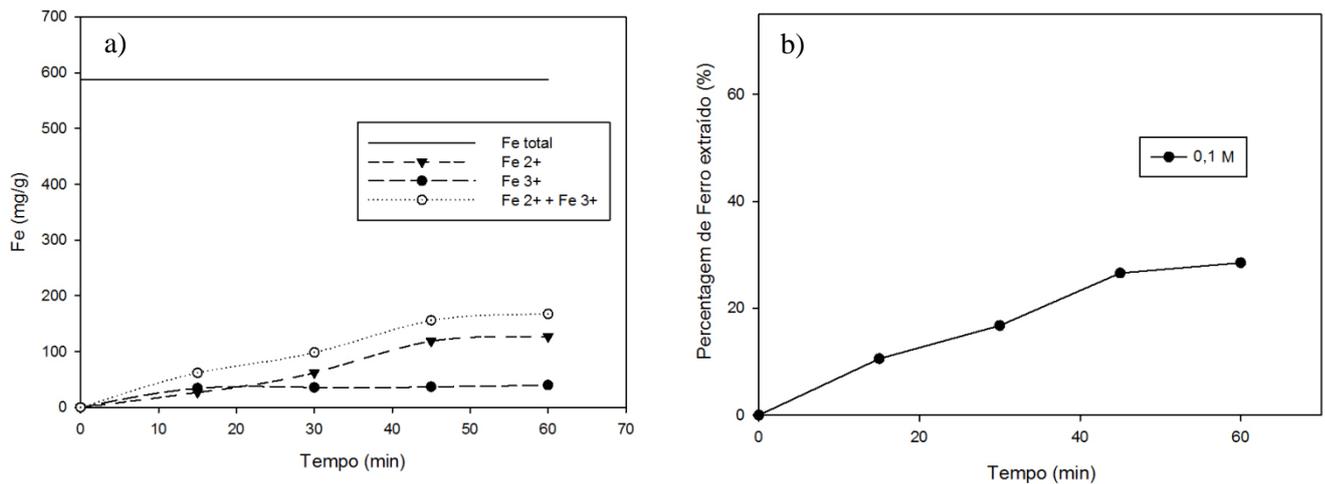


Fig. 5.10– a) Extração do ferro do resíduo AMD neutralizado para HCl de 0,1 M b) Percentagem de Fe extraído

Da Figura 5.10 depreende-se que os resultados obtidos para HCl 0,1 M são os mais desinteressantes, porque a eficiência máxima atingida não chega aos 30% e a extração de Fe^{3+} é quase nula. Contudo, o resíduo AMD neutralizado mostra uma particularidade que o distingue das lamas de *Fenton*, que é o facto de o tempo de extração influenciar os resultados da extração. Nota-se que existe um aumento de cerca de 18% na eficiência da extração quando tempo passa de 15 aos 60 min. Isto tem que ver com o facto de o resíduo se ir dissolvendo gradualmente ao longo do tempo melhorando os resultados da extração.

A Figura 5.11 permite observar os resultados obtidos para o HCl de 1 M:

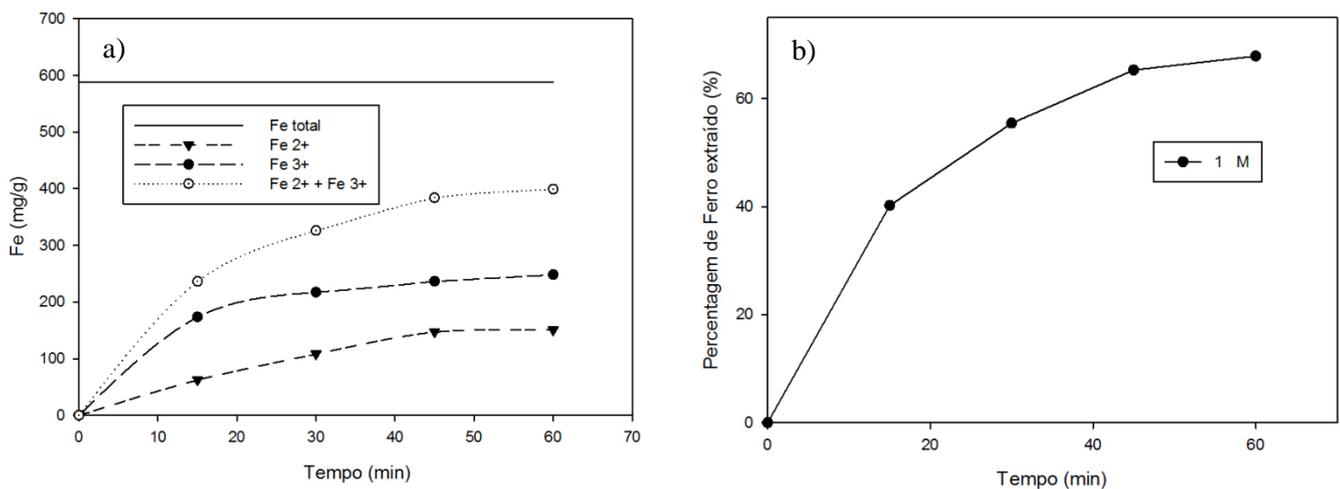


Fig. 5.11– a) Extração do ferro do resíduo AMD neutralizado para HCl de 1 M b) Percentagem de Fe extraído

Os resultados da Figura 5.11 revelam uma eficiência quase três vezes superior à da Figura 5.10. O tempo de extração para este resíduo mostra-se de novo um fator relevante observando-se um aumento na percentagem de ferro extraído de quase 30%.

Os resultados da extração proporcionados pela concentração de HCl de 2 M podem ser observados na Figura 5.12 a) –b).

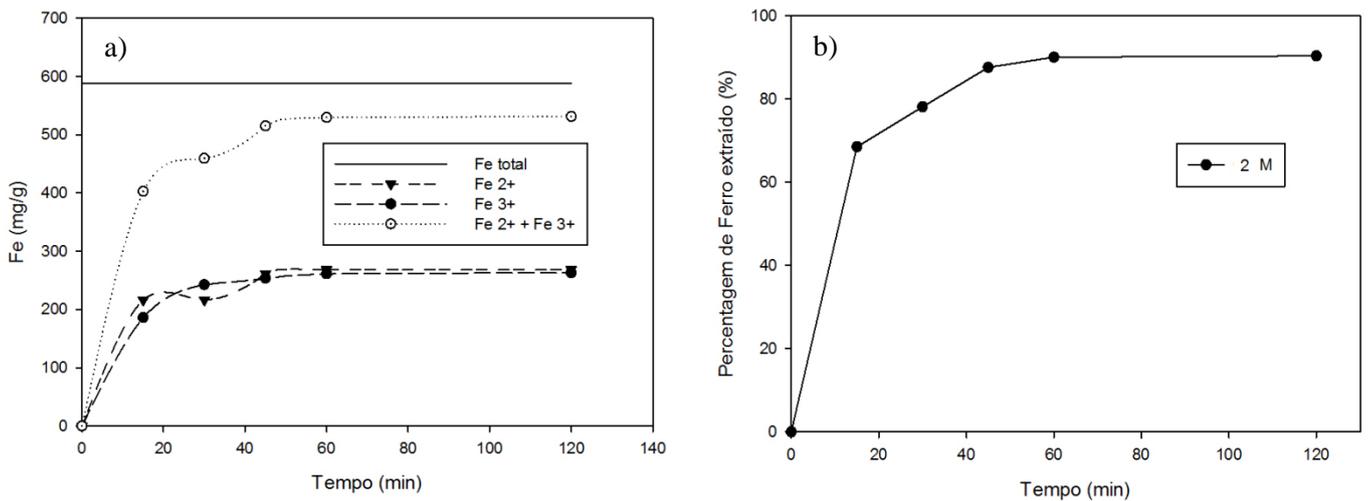


Fig. 5.12– a) Extração do ferro do resíduo AMD neutralizado para HCl de 2 M b) Percentagem de Fe extraído

Destes resultados conclui-se que o HCl 2 M permite resultados muito interessantes, como uma percentagem de ferro extraído de 90%. De salientar que para esta concentração foi feito um ensaio extra com a duração de 120 minutos para verificar se seria possível obter resultados ainda melhores o que não se veio a verificar. O grande aumento na eficiência tem que ver essencialmente com aumento notório da quantidade de Fe^{3+} extraído (em semelhança ao que acontece para as lamas de *Fenton*), que resulta no facto da espécie Fe^{3+} requerer um condições mais acídicas para ser extraída.

Finalmente a figura 5.13 permite observar comparar a fração extraída para as várias concentrações e tempos.

Os resultados da Figura 5.13 demonstram que a extração de ferro do resíduo AMD neutralizado, é mais eficiente se for usado o tempo de extração de 60 min e HCl 2 M obtendo-se uma fração de ferro extraído da ordem de 90%. Seria interessante estudar uma concentração de HCl intermédia como por exemplo 1,5 M, para verificar se com essa concentração já seriam atingidos os resultados pretendidos.

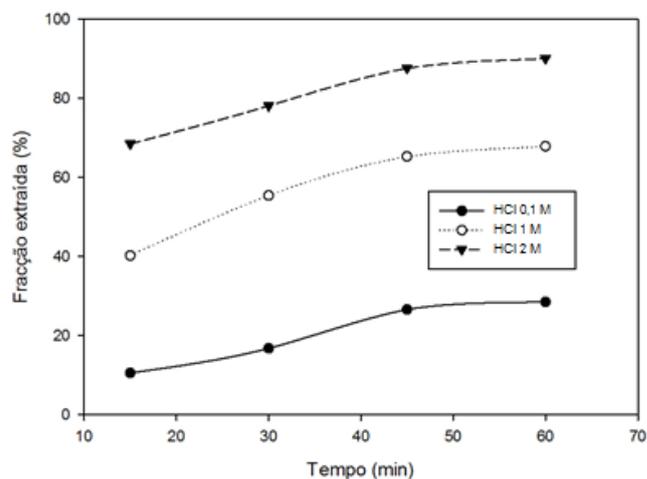


Fig. 5.13 – Fração de ferro extraída para as diversas concentrações para o resíduo AMD neutralizado

Relativamente às outras concentrações em estudo verifica-se que o aumento do tempo de extração proporciona melhores resultados, o que está relacionado com o facto de com maior tempo, a dissolução do resíduo aumentar, promovendo um maior contacto entre as partículas sólidas e o meio ácido.

5.4. Otimização do processo de estabilização química

O tratamento de estabilização química do bagaço de azeitona pelo processo de *Fenton* seguiu uma metodologia *semi-batch*, descrita na secção 4.13. A metodologia utilizada é uma adaptação da técnica aplicada por Cruz (2014) que constitui uma abordagem inovadora aos tratamentos de estabilização química aplicados a este tipo de resíduo. A montagem experimental desenvolvida para a execução desta tecnologia pode ser observada na Figura 5.14, onde é visível a presença de dois lavadores de gás com uma solução de NaOH, ligados ao reator agitado magneticamente. O CO₂ formado na reação, resultante da mineralização da matéria orgânica, vai reagir com o NaOH presente nos lavadores permitindo assim quantificar a eficiência do processo. Além disto a eficiência da reação foi ainda aferida pela medição de mais dois parâmetros nas lamas formadas, a carência química de oxigénio e os sólidos voláteis. De salientar que antes de calcular os parâmetros CQO e SV nas lamas, estas foram neutralizadas com uma solução de NaOH 0,5 M (até terem um pH de cerca de 7) e secas a 55 °C. A neutralização serve para assegurar que a reação de *Fenton* termina, além de eliminar o H₂O₂ que resta que vai interferir na medição da CQO. Já a secagem pretende eliminar a água das lamas, de modo a não interferir com a medição dos sólidos voláteis.



Fig. 5.14 – Montagem experimental da metodologia *semi-batch* usada para efetuar o processo de estabilização química do resíduo

O primeiro passo da otimização efetuada prendeu-se com a otimização da quantidade de H_2SO_4 a adicionar, uma vez que o processo de *Fenton* deve ocorrer a um pH ácido da ordem de 3. Usaram-se três soluções para atingir esse pH nomeadamente 0,5, 1 e 2 M de H_2SO_4 . As soluções de 0,5 M e de 1 M não se mostraram apropriadas uma vez que envolviam quantidades de ácido a adicionar que causavam uma alteração da razão L/S, respetivamente 40 mL e 28 mL que se torna significativos se se considerar que a quantidade água adicionada foi de 100 mL para 20 g de bagaço de azeitona (TS). A solução de 2 M requer somente a adição faseada ou de 3,5 mL (2 mL aos 0 min +1,5 mL aos 10 min) ou 3,5 mL (2,5 mL aos 0 min + 1mL aos 10min). Os resultados obtidos para o pH da suspensão podem ser observados na figura 5.15.

Verifica-se que ambas as hipóteses proporcionam os resultados pretendidos. Contudo, e por uma questão prática de execução laboratorial foi escolhida a série de 2,5 mL no instante 0 min + 1 mL no instante 10 min.

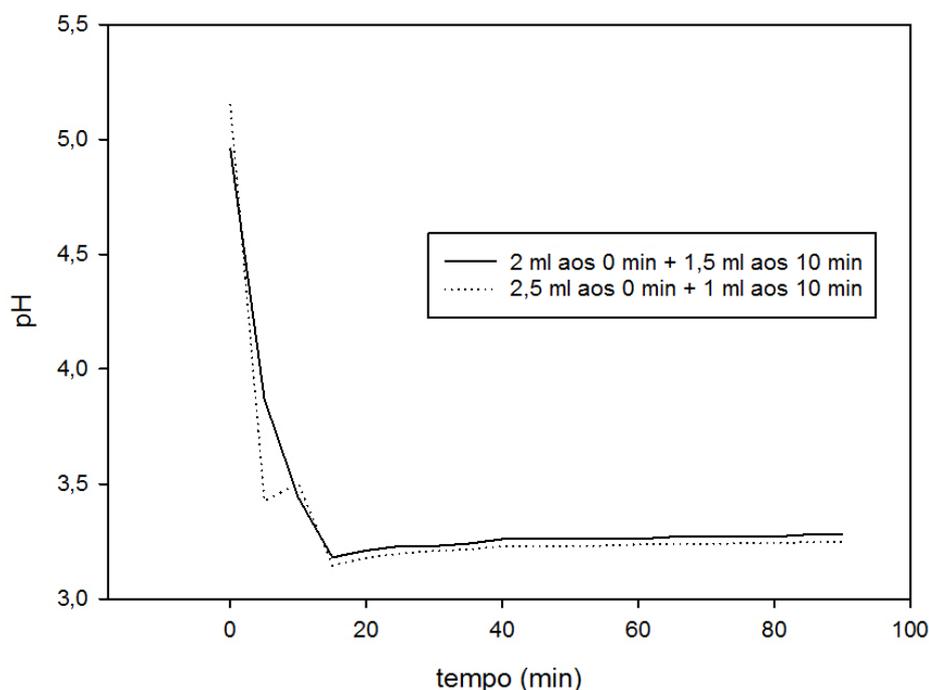


Fig. 5.15 – Evolução do pH ao longo do tempo perante a adição de H_2SO_4 2 M

A otimização do processo de estabilização química envolveu dois parâmetros de operação, a concentração de H_2O_2 e a massa de catalisador de ferro. A massa de Fe^{2+} foi escolhida com base em cálculos teóricos, uma vez que não há estudos similares para o bagaço de azeitona. No estudo elaborado por Neyens *et al.* (2003) foram utilizados 1,57 g de Fe^{2+} para 20 g de resíduo (TS), mas isto tinha em conta o teor de ferro considerável das lamas

anaeróbias, o resíduo desse estudo. Dado que o bagaço de azeitona tem uma quantidade de ferro muito reduzida, este resíduo necessita de maior quantidade de catalisador de ferro. Os resultados teóricos obtidos levaram a que o plano de experiências envolvesse 5,45 e 8,18 g de Fe^{2+} para tratar 20 g de resíduo TS. Este ferro foi adicionado sob a forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A concentração de H_2O_2 teve como base o estudo de Neyens *et al.* (2003). A tabela 5.5 resume as condições dos ensaios desenvolvidos.

Tabela 5.5 – Condições experimentais nos diversos ensaios de estabilização química

Condições experimentais	Ensaio							
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
[H_2O_2] (g H_2O_2 /kg TS)	5	5	10	10	25	25	50	50
Massa de Fe^{2+} (g)	5,45	8,18	5,45	8,18	5,45	8,18	5,45	8,18
Massa de resíduo (g TS)	20	20	20	20	20	20	20	20
L/S	5	5	5	5	5	5	5	5
pH	3	3	3	3	3	3	3	3
Tempo de reacção (min)	15	15	15	15	15	15	15	15
Número de lavadores	2	2	2	2	2	2	2	2

Os principais parâmetros que permitiram a avaliação das condições ótimas para o processo de estabilização química foram: o carbono orgânico removido, inferido pela quantidade de CO_2 libertado; a carência química de oxigénio nas lamas produzidas, através do método de CQO em sólidos; e os sólidos voláteis nas lamas produzidas. A Figura 5.16 permite observar os resultados relativos ao carbono orgânico removido em função da concentração de H_2O_2 adicionada.

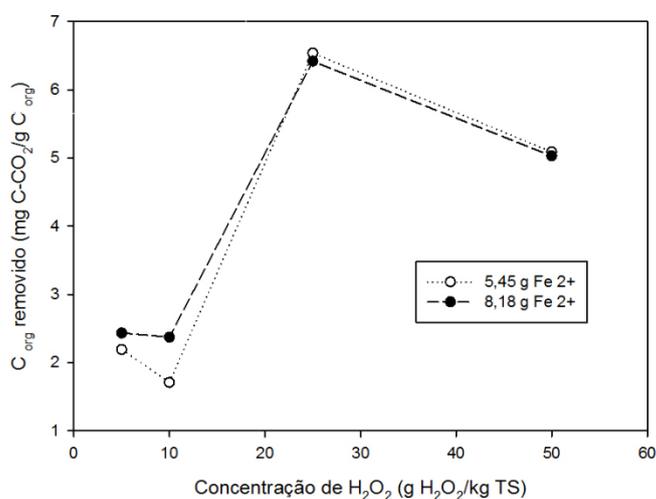


Fig. 5.16 – Efeito da concentração de H_2O_2 na otimização do tratamento de estabilização química com base na medição do carbono orgânico removido.

Observa-se que a produção de CO_2 pela reação de *Fenton* nunca é muito elevada para este resíduo ao invés do que acontece, por exemplo, para as lamas de digestão anaeróbia que apresentam valores de cerca de $20 \text{ mg C-CO/g C}_{\text{org}}$ (Cruz, 2014). Para este resíduo o máximo obtido é de $6,53 \text{ mg C-CO/g C}_{\text{org}}$ o que significa que este resíduo se apresenta com menos matéria orgânica oxidável do que as lamas de digestão anaeróbia. O aumento da quantidade de ferro de $5,45$ para $8,18 \text{ g}$ não produz um efeito concreto na quantidade máxima de C_{org} oxidado. Em ambos os casos pode-se observar que o melhor resultado corresponde à concentração de H_2O_2 de $25 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TS}$ mostrando que a partir desta concentração já começa a ocorrer o efeito *scavenger* relacionado com o excesso de peróxido de hidrogénio que, ao reagir com os radicais hidroxilo produzidos, diminui a eficiência do processo.

A Figura 5.17 mostra os dados correspondentes aos ensaios de sólidos voláteis para as lamas resultantes. Os sólidos voláteis são uma forma de medir indiretamente a matéria orgânica, e tendo em conta que o tratamento aplicado visa diminuir a matéria orgânica mineralizando-a, é de esperar que os melhores resultados apresentem menos sólidos voláteis.

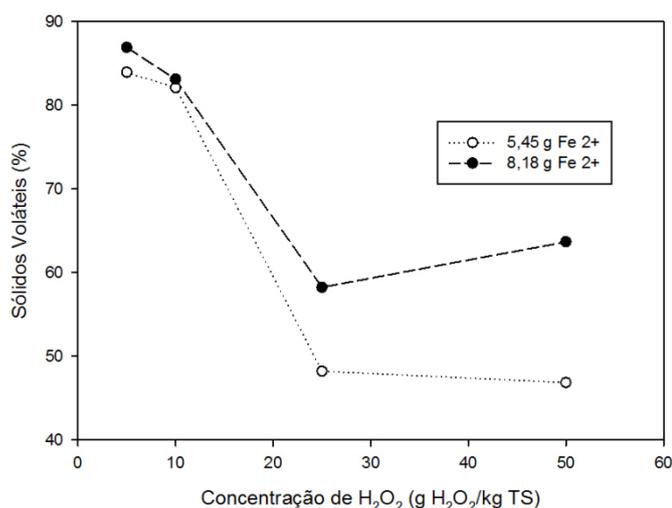


Fig. 5.17 – Efeito da concentração de H_2O_2 na otimização do tratamento de estabilização química em, através dos sólidos voláteis presentes nas lamas produzidas

Observando os dados fornecidos pela Figura 5.17 constata-se que, tal como para o teste anterior, a remoção da matéria orgânica das lamas é maior para concentrações de H_2O_2 mais elevadas, mas só até certo ponto. Em termos absolutos, o valor mínimo foi obtido para $50 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TS}$ e $5,45 \text{ g}$ de Fe^{2+} . Contudo, para o ponto $25 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TS}$ e $5,45 \text{ g}$ de Fe^{2+} a diferença é bastante reduzida ($46,84\%$ para $25 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TS}$ contra $48,19$ para $50 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TS}$) pelo que pode considerar-se que estas são as condições mais favoráveis.

De realçar o facto de para as concentrações de H_2O_2 mais elevadas, os ensaios com 8,18 g de Fe^{2+} produzirem mais sólidos voláteis do que os ensaios de 5,45 g, (diferenças de 14%). Teoricamente o excesso de ferro não deveria interferir com a reação, uma vez que a reação de Fe^{2+} e H_2O_2 é predominante quando comparada com as potenciais reações secundárias, (Koppenol, 2001). O parâmetro mais relevante é a concentração de H_2O_2 , uma vez que o excesso deste reagente promove as reações secundárias correspondentes ao efeito *scavenger* que reduzem a eficiência do processo. Se o excesso de ferro provocasse resultados análogos para os outros parâmetros de controlo (CO_2 produzido ou CQO) poder-se-ia inferir que o excesso de ferro poderia de alguma maneira ser prejudicial, todavia este comportamento só se manifesta neste parâmetro, pelo que a premissa do excesso de ferro poder constituir um problema não é válida.

Os resultados obtidos para a CQO do resíduo tratado a várias condições operatórias são apresentados na Figura 5.18.

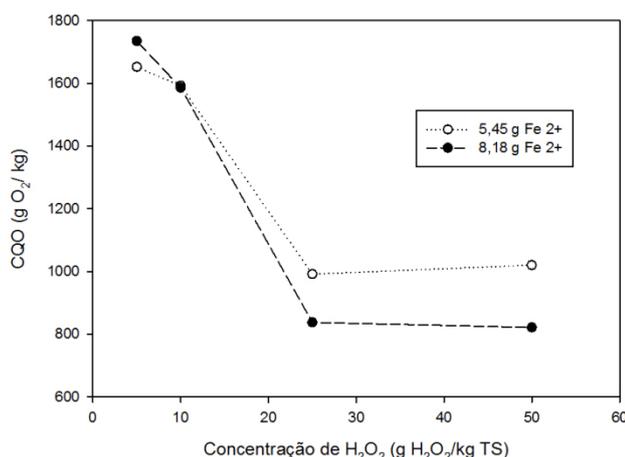


Fig. 5.18 – Efeito da concentração de H_2O_2 na otimização do tratamento de estabilização química em, através da avaliação da CQO presente nas lamas produzidas

A CQO em sólidos apresenta como potenciais ótimos os pontos de massa 8,18 g de Fe^{2+} e concentração 25 g $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TS}$ e 50 g $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TS}$, pois estas condições levam aos valores mais baixos de CQO determinados (837 g $\text{O}_2 \text{ kg}^{-1}$ e 821 g $\text{O}_2 \text{ kg}^{-1}$). De uma perspetiva prática, a utilização de 25 g $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TS}$ e 5,45 g de Fe^{2+} também dá origem a resultados interessantes, (991 g $\text{O}_2 \text{ kg}^{-1}$), pelo que também pode ser considerado como um candidato às condições operatórias a seleccionar.

Deve notar-se que o aumento de H_2O_2 de 25 para 50 g $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TS}$ não conduz a melhorias significativas no CQO dos sólidos.

Dos três métodos utilizados para avaliar a eficiência do processo, o método da CQO é o mais sensível, porque é o que utiliza menos massa de amostra para a determinação deste parâmetro (10 mg) e portanto está mais suscetível à heterogeneidade das lamas formadas.

Fazendo uma análise global aos três parâmetros de otimização pode concluir-se que o ensaio 5 (ver tabela 5.5) se mostra como um bom candidato a ponto ótimo. Esta concentração parece evitar o efeito *scavenger*, o que é a sua principal vantagem. Os resultados obtidos por (Neyens *et al.*, 2003) sugerem também que a concentração de peróxido deve ser de 25 g H₂O₂ kg⁻¹ TS, embora o resíduo analisado seja diferente do considerado neste estudo.

5.5. Aplicação dos resíduos ricos em ferro como catalisadores do processo de estabilização química

O principal objetivo deste trabalho é verificar se é possível a utilização dos resíduos ricos em ferro como catalisador de ferro da reação de *Fenton*. Assim, depois de determinadas as condições ótimas de operação resumidas na Tabela 5.6, procedeu-se aos ensaios de estabilização.

Tabela 5.6 – Condições operatórias escolhidas para a aplicação do processo de estabilização química com os resíduos ricos em ferro como catalisadores

Parâmetro	Condições experimentais
[H ₂ O ₂] (g H ₂ O ₂ /kg TS)	25
Massa de ferro a adicionar sob a forma de resíduo (g)	5,45
Massa de resíduo (g TS)	20
L/S	5
pH	3
Tempo de reacção (min)	15
Número de lavadores	2

De sublinhar que a massa de ferro aplicada foi calculada de acordo com o pressuposto de que todo o ferro presente nos resíduos seria Fe²⁺. Assim, o resíduo foi adicionado na sua forma original como pode ser observado na Figura 5.1 e não em resultado do processo de extração. Foram então adicionados 15,889 g das lamas de *Fenton*, 9,268 g de resíduo AMD neutralizado e 6,062 g de pó de ferro.

Esta abordagem permite verificar se este tipo de estratégia mais direta e económica é ou não viável, já que evitaria a etapa extra de extração do ferro.

As expectativas iniciais levavam a considerar que o cenário mais provável para obter melhores resultados seria o resíduo de pó de ferro, porque é o resíduo com o mais alto teor de ferro e com a forma de ferro mais propícia a reagir (ferro metálico) e é também o resíduo com maior área de superfície. Adicionalmente seria esperado que o resíduo AMD produza resultados melhores que as lamas de *Fenton* porque tem maior conteúdo de ferro (588 mg/g contra 343 mg/g) e porque supostamente tem uma maior facilidade em se dissolver (maior área de contacto entre as partículas de ferro e o peróxido de hidrogénio usado como oxidante.) Outro fator que poderia ser importante na diferenciação entre os resíduos poderia ser as espécies de ferro presentes nos resíduos, contudo a análise efetuada pelo diagrama de *Pourbaix* mostra que os dois resíduos possuem essencialmente ferro sob a forma de Fe^{2+} e Fe_2O_3 .

Os resultados obtidos para os diferentes resíduos foram resumidos na Tabela 5.7

Tabela 5.7 – Resultados do processo de estabilização química para os diferentes resíduos

Parâmetro	Pó de ferro	Lamas de <i>Fenton</i>	AMD	FeSO ₄
C org removido (mgCO ₂ /g de C org)	4,062±1,02	1,707±0,08	1,405±0,34	6,539±0,08
CQO (g O ₂ /kg)	1007±284	2445±73	3097±61	991±75
Sólidos voláteis (%)	46,39±10,24	68,19±2,08	77,23± 3,32	48,18±5,12

O pó de ferro é o resíduo que se mostra mais efetivo enquanto catalisador de ferro no processo de estabilização química aplicado, de acordo com a Tabela 5.7. Estes resultados vão de acordo ao previsto, pelas razões enunciadas previamente: maior quantidade de ferro, maior área de superfície e espécie mais propícia para reagir quando comparado com as espécies dos outros resíduos. De salientar que o pó de ferro apresenta os melhores resultados nos três parâmetros usados para avaliar a eficiência do tratamento. Apresenta a maior quantidade de carbono orgânico removido, mais do dobro que os resultados apresentados pelos outros resíduos. Quanto à CQO verifica-se que também é o resíduo que apresenta a redução mais significativa relativamente ao valor inicial (4107 g O₂/kg), havendo uma remoção de quase 75% o que é um resultado bastante satisfatório. Relativamente aos sólidos voláteis os resultados obtidos também são claramente mais satisfatórios quando comparados com os outros resíduos (cerca de 22% menos SV). Observa-se também que o resíduo do pó de ferro é o que mais se aproxima, em todos os parâmetros medidos com as condições ótimas determinadas com recurso ao FeSO₄, obtendo até valores de SV ligeiramente inferiores.

De realçar que tanto o resíduo AMD como as lamas de *Fenton* produziram resultados muito menos efetivos que os obtidos pelo pó de ferro, em todos os parâmetros avaliados. Estes resultados seriam de certo modo expectáveis uma vez que o teor de ferro destes resíduos é menor que o do pó de ferro. Ainda assim é de salientar um facto interessante que corresponde ao facto de as lamas de *Fenton* terem obtido resultados ligeiramente superiores aos resultados obtidos pelo resíduo AMD neutralizado. Este facto advém principalmente da melhor dissolução das lamas de *Fenton* na suspensão (contrariamente ao pressuposto inicial), permitindo uma maior área de exposição ao peróxido de hidrogénio. A Figura 5.19 a)-c) mostra as lamas formadas durante o tratamento com cada resíduo.

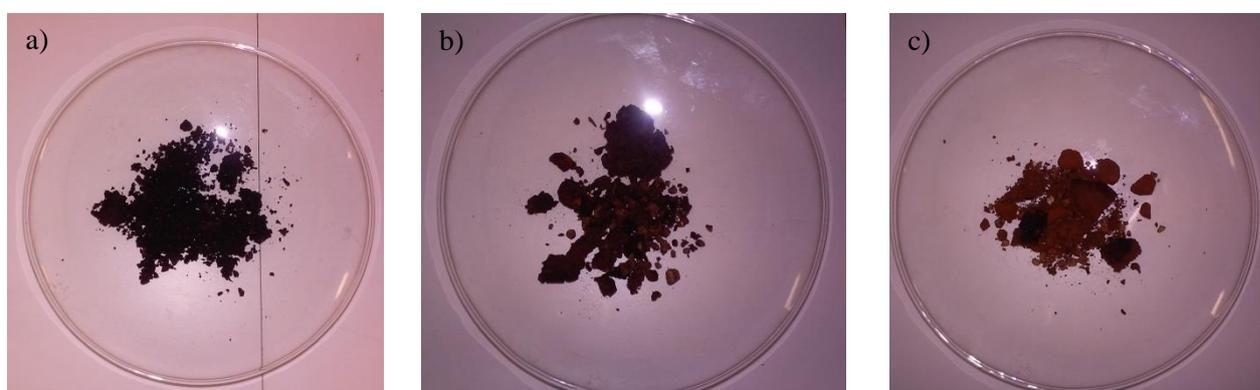


Fig. 5.19 – Lamas produzidas pelos diferentes resíduos de ferro como catalisador, respetivamente, a) pó de ferro, b) lamas de *Fenton*, c) resíduo AMD

Verifica-se que as lamas provenientes da reação com pó de ferro têm um aspeto mais homogéneo, ao invés das lamas provenientes do resíduo AMD que apresentam um aspeto com algumas semelhanças ao próprio resíduo AMD inicial, sugerindo que uma parte do resíduo nem sequer reagiu. Em adição a isto, pode-se também apontar para esta menor eficiência destes dois resíduos enquanto catalisadores de ferro o facto de estes poderem ter interferido com o pH do sistema reacional uma vez que são resíduos neutros, e podem ter subido ligeiramente o pH impossibilitando a reação de *Fenton* de se dar nas melhores condições.

Conclui-se que o único resíduo que se mostra efetivo enquanto catalisador de ferro para o processo de estabilização química com base na reação de *Fenton* é o pó de ferro. Não atinge resultados tão satisfatório como o sulfato de ferro, mas a aplicação de uma massa ligeiramente maior de pó de ferro poderá levar a esses resultados. Outra alternativa será a aplicação do processo de extração a este resíduo e aplicar somente a fração de ferro em fase líquida.

Relativamente aos outros resíduos conclui-se que a sua utilização nesta forma não é tão efetiva. Para atingir resultados satisfatórios a melhor alternativa passará pela extração da

fração de ferro destes resíduos. Outra alternativa para melhorar os resultados passa por proceder à produção de ferro de valência zero sob a forma de nanopartículas uma vez que este tipo de partículas proporciona melhores resultados porque são constituídas por ferro de valência zero e têm uma maior área de superfície, o que as torna mais reativas. Apesar de esta alternativa prometer melhores resultados, tem também mais custos económicos uma vez que a produção de nanopartículas envolve mais etapas e por consequência maior consumo de tempo e de reagentes, muitas vezes dispendiosos.

6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS

O principal objetivo deste estudo foi a valorização dos resíduos ricos em ferro utilizando-os como catalisador de ferro da reação de *Fenton* num sistema *semi-batch* para a estabilização química da matéria orgânica presente no bagaço de azeitona.

A primeira fase deste estudo passou pela caracterização do bagaço de azeitona e dos resíduos ricos em ferro. Foram determinados vários parâmetros físico-químicos como humidade, sólidos voláteis, condutividade elétrica, potencial redox, carência química de oxigénio e ferro e azoto de *Kjeldhal* e análise elementar. Foi também determinada a fitotoxicidade do bagaço de azeitona. Os resultados obtidos mostraram que o bagaço de azeitona é realmente um resíduo rico em matéria orgânica, com 98,89% de SV e de 4107 g O₂/kg de CQO. Constatou-se também que o bagaço de azeitona se mostra como um resíduo que apresenta alguma fitotoxicidade, sendo classificado como moderadamente fitotóxico pela indicação do índice de germinação de 68%. Os resíduos de ferro apresentam um alto teor em ferro, sendo de 343 mg/g para as Lamas de *Fenton*, 588 mg/g para o resíduo AMD e 899 mg/g de pó de ferro.

A segunda fase deste estudo envolveu a otimização da extração do ferro dos dois resíduos com menos ferro, as lamas de *Fenton* e resíduo AMD. Verificou-se que as condições de extração propostas permitiram encontrar um ótimo para o resíduo AMD, tempo de extração de 60 min e concentração de HCl de 2 M, permitindo extrair 90,1% do ferro presente, (531,47 mg/g). Para as lamas de *Fenton* a fração máxima de ferro extraída foi de 64,3% para 60 min e concentração de HCl de 2 M.

A fase seguinte do trabalho envolveu a otimização dos parâmetros do processo de estabilização química. As condições ótimas de operação determinadas foram uma razão L/S de 5, concentração de H₂O₂ de 25 g H₂O₂ kg⁻¹ TS, 5,45 g de Fe²⁺ e uma massa de resíduo de 20 g em base seca. Depois da otimização do processo de estabilização química, procedeu-se à etapa principal do trabalho, a utilização dos resíduos ricos em ferro enquanto catalisadores da reação de *Fenton*. Tendo em conta que os resíduos foram aplicados sem tratamento prévio concluiu-se que o pó de ferro produziu resultados muito efetivos quando aplicado desta maneira, quase atingindo os resultados relativos ao sulfato de ferro enquanto catalisador. Para os outros resíduos chegou-se à conclusão que para produzirem os resultados aceitáveis é provavelmente necessário um tratamento prévio que pode envolver a extração do ferro ou a produção de nano ZVI a partir destes.

Perspetivas de trabalho futuro

A realização deste trabalho deixou algumas questões em aberto. Deste modo e como trabalho para investigação futura ficam as seguintes sugestões:

- Extrair o ferro das lamas de *Fenton* e do resíduo AMD neutralizado, e aplica-lo como catalisador de ferro no processo de estabilização química;
- Extrair o ferro de todos os resíduos e produzir nano partículas de ferro de valência zero e utilizá-las como catalisador de ferro no processo de estabilização química;
- Otimizar a extração de ferro para as lamas de *Fenton* com HCl a concentrações mais elevadas;
- Realizar testes de fitotoxicidade para as lamas produzidas para avaliar se as lamas produzidas podem ou não ser aplicadas enquanto fertilizante agrícola;
- Aplicar o pó de ferro enquanto catalisador da reação de *Fenton* em outros resíduos ricos em matéria orgânica.

7. BIBLIOGRAFIA

- Ahmad, M. E., Ejaz, O., Ali, A., Durrani, M.A.Q.J., Khan, I. A. (2014). Anaerobic digestion of waste from a slaughterhouse. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2-3, 1317-1320.
- Albuquerque, J. G. González, J., García, D., Cegarra, J. (2004). Agrochemical characterisation of “alperujo”, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresource Technology* 91, 195-200.
- Araújo, D. (2008). *Co-Combustão de Biomassa e Carvão em Leito Fluidizado: Impactes nas emissões atmosféricas de NOx, SO2, CO, Dioxinas e Furanos e material particulado*. Tese de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.
- Araújo, J. S., Schalch, V (2014). Recycling of electric arc furnace (EAF) dust for use in steelmaking process. *Journal of Materials Research and Technology*, 274-279.
- Aubé, B. (2004). *The Science of Treating Acid Mine Drainage and Smelter Effluents*.
- Azevedo, R. T. (2004). *Gestão e Valorização de Lamas de ETAR*.
- Benatti, C. T. , Saraiva da Costa, C.T., Tavares, C.R.G. (2009). Characterization of solids originating from the Fenton's process. *Journal of Hazardous Materials* 163, 1246–1253.
- Bhagwan G. S., Giroux, A., Belonje B. (1977). Specifications for reduced iron as a food additive. *J. Agric. Food Chem* 25 (3), 592-594.
- Bullock, C.B., Bicho, P.A., Zhang, Y., Saddler, J.N. (1996). A solid chemical oxygen demand (COD) method for determining biomass in waste waters. *Water Research* 30(5), 1280-1284.
- Crane R.A., Scott T.B. (2012). Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 112-125.
- Cruz, L. (2014). *Caracterização e estabilização de resíduos ricos em matéria orgânica*.. Tese de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra.
- Cundy, A. H. , Hopkinson, L., Whitby, R.L.D. (2008). Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. *Science of the Total Environment* 400, 42-51.
- Erden, G., Filibeli, A.. (2010). Improving anaerobic biodegradability of biological sludges by Fenton pre-treatment: Effects on single stage and two-stage anaerobic digestion. *Desalination*, 251, 58-63.
- Fang, Z. Q., Qiu, X., Chen, J., Qiu, X. (2011). Degradation of the polybrominated diphenyl ethers by nanoscale zero-valent metallic particles prepared from steel pickling waste liquor. *Desalination* 267, 34–41.

- Fernández-Rodríguez M.J., Rincón, B., Feroso, F.G., Jiménez, A.M., Borja, R. (2014). Assessment of two-phase olive mill solid waste and microalgae co-digestion to improve methane production and process kinetics. *Bioresource Technology* 157 , 263-269.
- Fiset, J., Zinck, J., Lafllamme, G (2003). *Mine Sludge Stability/Densification in Cold Climates Sludge Characterization and Sludge Densification*.
- Freitas, M. R. (2007). *Avaliação do potencial energético dos resíduos sólidos dos lagares do Alentejo*, Tese de Mestrado, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.
- Ghaly, A. R., Ramakirshnan, V.V., Brooks, M.S., Budge, S.M., Dave, D. (2013). Fish Processing Wastes as a Potential Source of Proteins, Amino Acids and Oils: A Critical Review. *Journal of Microbial & Biochemical Technology* 5, 107-129.
- Haug, R. (1993). *The Practical Handbook of Compost Engineering*.
- Higman, C., van der Burgt, M. (2008). *Gasification*.
- Hillig, E. S. (2006). Resíduos de madeira da indústria madeireira - caracterização e aproveitamento. *XXVI ENEGEP*, (p. 7). Fortaleza.
- Hu, L. L., Long, Y.Y., Feng, H.J., Yao, J., Fang, C.R., Shen, D.S. (2010). New Hazardous Solid Waste Detoxication Method: Semi-solid Fenton Process (SSFP). *Water, Air, & Soil Pollution*, 212(1-4), 3-12.
- Ilay, R., Kavdir, Y., Sumer, A. (2013). The effect of olive oil solid waste application on soil properties. *International Biodeterioration & Biodegradation* 85 , 254-259.
- Ismael, M. C., Carvalho, J.M.R. (2003). Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. *Minerals Engineering* 16, 31–39.
- Junyapoon, S. (2005). Use of Zero-Valent Iron for wastewater treatment. *KMITL Science and Technology Journal* 5(3), 587-595.
- Kallel, M. B., Belaid, C., Boussahel, R., Ksibi, M. (2009). Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials* 163, 550-554.
- Knox, A. (2005). An Overview of Incineration and EFW Technology as Applied to the Management of Municipal Solid Waste .
- Koppenol, W. (2001). The Haber-Weiss cycle--70 years later. *Redox report: communications in free radical research* 6(4), 229-234.
- Krasny, N. M. (1997). *Composting in the Classroom*. USA: Cornell Waste Management Institute.
- Lee, H. S., Shoda, M. (2008). Stimulation of anaerobic digestion of thickened sewage sludge by iron-rich sludge produced by the fenton method. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 107-110.

- Li, W.B. , Yao, J., Tao, P.-P., Guo, M.-T., Feng, X.-Y., He, Y.-N., Fang, C.-R., Shen, D.-S. (2010). A comparative study on two extraction procedures in speciation of iron in municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials* 182, 640-648.
- Li, X.-Q, Elliot, D.W., Zhang, W.-X. (2006). Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 31, 111-122.
- Mc Cafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*.
- Mehra, O. J., Jackson, M.L. (1960). Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner* 7, 317-327.
- Monnet, F. (2003). *An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes*.
- Moravia, W. L., , Lange, L.C., Amaral, M.C.S. (2011). Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. *Quimica Nova* 34 (8), 1370-1377.
- Noguerol-Arias, J., Rodríguez-Abalde, A., Romero-Merino, E., Flotats, X.. (2012). Determination of Chemical Oxygen Demand in Heterogeneous Solid. *Analytical Chemistry* 84 (13), 5548-5555.
- Obied, H. A., Allen, M.S., Bedgood, D.R., Prenzler, P.D., Robards, K. (2005). Investigation of Australian Olive Mill Waste for Recovery of biophenols. *Journal of Agricultural and food chemistry* 53 (26), 9911-9920.
- Pignatello, J. O., Oliveros, E., MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36, 1-84.
- Proctor, D. F., Fehling, K.A., Shay, E.C., Wittenborn, J.L., Green, J.J., Avent, C., Bigham, R.D., Connolly, M., Lee, B., Shepker, T.O., Zak, M.A. (2000). Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags. *Environmental Science & Technology* 34, 1576-1582.
- Quina, M. (2005). *Processos de inertização e valorização de cinzas volantes*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra – Universidade de Coimbra.
- Ramírez Zamora R.M., Orta de Velásquez., M.T., Durán Moreno, A., Malpica de la Torre, J. (2002). Characterisation and conditioning of Fenton sludges issued from wastewater treatment. *Water Science Technology* 46 (10), 43-49.
- Raposo, F., de la Rubia, M.A., Borja, R., Alaiz, M. (2008). Assessment of a modified and optimised method for determining chemical oxygen demand of solid substrates and solutions with high suspended solid content. *Talanta* 76(2), 448-453.
- Rasmussen, H., Nielsen, P.H. (1996). Iron reduction in activated sludge measured with different extraction techniques. *Water Research* 30 (3), 551-558.

- Satapanajaru, T. A., Anurakpongsatorn, P., Pengthamkeerati, P., Boparai, H. (2008). Remediation of atrazine-contaminated soil and water by nano zerovalent iron. *Water, Air & Soil Pollution* 192, 349-359.
- Sawyer, C. N., McCarty, P.L. (1978). *Chemistry for environmental engineering*. McGraw-Hill book comp.
- Schmitz, C. (2006). Red Mud Disposal. *Handbook of aluminium recycling*, 18.
- Schwarz, M., Veverka, M., Michalková, E., Lalík, V., Veverková, D. (2012). Utilisation of industrial waste for ferrite pigments production. *Chemical Papers* 66(4), 248-258.
- Sedlak, D., Chan, P.G (1997). Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(11), 2185-2192.
- Sherman M. P. , Darab, J.G., Bucher D., Caulder, D., Craig, I., Davis, L., Edelstein, N., Lukens, W., Nitsche, H., Rao, L., Shuh, D.K., Mallouk T.E.. (2001). Surface Chemistry and Electrochemistry of Supported Zerovalent Iron Nanoparticles in the Remediation of Aqueous Metal Contaminants. *Chem. Mater* 13 (2), 479-486.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. (1996). *Fundamentals of analytical chemistry*. Saunders college publishing.
- Sitorus, B. , Sukandar J., Panjaitan, S.D. (2012). Biogas Recovery from Anaerobic Digestion Process of Mixed Fruit -Vegetable Wastes. *Energy Procedia* 33, 176-182.
- Sofilić T, Rastovcan-Mioc A, Cerjan-Stefanović S, Novosel-Radović V, Jenko M. (2004). Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials, Volume 109, 1-3*, 59-70.
- Vogeli, Y. L. (2014). *Anaerobic Digestion of Biowaste in Developing Countries* . Eawag.
- Waste Wood as a Biomass Fuel Market Information* (2008).
- Yiu, H. H. (2006). *Handbook of Food Science, Technology, and Engineering*. CRC Press.
- Zinck, J., Wilson, L.J., Chen, T.T., Griffith, W., Mikhail, S. (1997). *Characterization and stability of acid mine drainage treatment sludges*.
- Zupancic, G. D., Ros, M. (2012). Determination of Chemical Oxygen Demand in Substrates from Anaerobic Treatment of Solid Organic Waste. *Waste and Biomass Valorization* 3 (1), 89-98.