

MESTRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2022/2023

**RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO
(PCIs) EM REAÇÕES DE TRATAMENTO AVANÇADO DE ÁGUAS**

MARTA ALEXANDRA PACHECO AZEVEDO

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

Presidente do Júri:

Maria Cristina da Costa Vila, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Orientador Académico:

Cátia Alexandra Leça Graça, Doutorada de Nível Inicial do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Coorientador:

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

Junho, 2023

Agradecimentos

No decorrer deste trabalho tive a oportunidade de contactar com inúmeras pessoas que me ajudaram e apoiaram e às quais gostaria de agradecer. As minhas primeiras palavras de agradecimento vão para os meus orientadores, a Doutora Cátia Graça e o Professor Adrián Silva por me terem dado a oportunidade de realizar este trabalho, por todo o conhecimento transmitido e pela disponibilidade, apoio e orientação que me permitiram chegar onde me encontro.

Quero agradecer também aos Doutores, estudantes de doutoramento e investigadores dos grupos LSRE-LCM e REQUIMTE/LAQV do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto com quem tive o prazer de me cruzar, por sempre se mostrarem disponíveis para ajudar e por todo o incentivo durante estes 4 meses.

Aos meus colegas de curso deixo uma palavra de apreço por todos os momentos passados e por termos feito esta jornada juntos. É um orgulho para mim poder concluir esta etapa ao lado das pessoas com quem cresci ao longo destes 5 anos.

Às minhas eternas amigas que me acompanham desde o berço (ou quase), queria agradecer pelo carinho, amizade e suporte que muito me ajudaram ao longo da minha vida, mas em especial nesta fase de conclusão de um ciclo. E não pode faltar um agradecimento aos “SS” por trazerem um pouco mais de alegria todas as vezes que estamos juntos e por me apoiarem nesta última etapa.

Não posso deixar de agradecer à minha família por estarem sempre presentes não só nesta etapa como também durante a minha formação académica e pessoal.

Ao meu namorado, quero fazer um agradecimento especial por todo o carinho e apoio incondicional. Por sempre demonstrar orgulho, por acreditar nas minhas capacidades, principalmente neste término da vida académica, e por acompanhar todas as minhas conquistas incentivando-me à procura e conclusão das próximas. “De Gaia para o mundo. É só o início.”

E por último, mas não menos importante, deixo um agradecimento enorme aos meus pais por todos os sacrifícios que fizeram para que pudesse ter a melhor educação possível, por sempre acreditarem em mim e por me darem sempre a oportunidade de seguir os meus sonhos e concluir os meus objetivos, com muito amor, apoio e força a acompanhar. Fizeram de mim o que sou hoje e por isso estou eternamente grata, são um grande orgulho para mim.

Este trabalho foi financiado por LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/50020/2020 e UIDP/50020/2020 (LSRE-LCM), e pelo projeto de investigação RECY-SMARTE - Processos sustentáveis para reciclagem de telemóveis descartados - PTDC/CTA-AMB/3489/2021, financiados por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).



Resumo

A poluição e a escassez da água são dos problemas ambientais que mais afetam a população mundial, o que faz com que haja uma procura crescente de soluções eficientes para o tratamento de águas e águas residuais.

A oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (CWPO – *catalytic wet peroxide oxidation*) é uma dessas possíveis soluções de tratamento, que quando se aplica utilizando ferro dissolvido como catalisador corresponde a um caso particular conhecido como processo de Fenton. Estas reações fazem uso do catalisador para ativar o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), um agente oxidante que gera os radicais hidroxilo ($HO^\bullet$) como espécies altamente reativas capazes de degradar os contaminantes orgânicos nas águas e águas residuais.

As placas de circuito impresso (PCI) são resíduos eletrónicos (em inglês *e-waste*) ricos em cobre (Cu), que podem ser eventualmente recicladas para dar origem a catalisadores no processo de CWPO, em linha com a gestão sustentável dos recursos. Esta dissertação centra-se assim no estudo de resíduos de PCI (*i.e.*, obtidos após desmantelamento e separação de metais preciosos) como catalisadores essencialmente heterogéneos no processo de CWPO para degradar contaminantes orgânicos. A venlafaxina (VFX) é um antidepressivo frequentemente detetado nas águas de superfície e por este motivo foi utilizado como contaminante modelo neste estudo.

Em ensaios preliminares do grupo de investigação concluiu-se que o tratamento térmico dos resíduos de PCI previne a libertação de carbono orgânico das placas para o meio líquido. Como tal, os resíduos de PCI foram submetidos a tratamento térmico a diferentes temperaturas na presença de ar, 400 °C e 800 °C, ou azoto (N_2), 400 °C, 500 °C e 800 °C. Os materiais obtidos foram testados na degradação da VFX a dois pH: natural ($\sim 6,8$) e 2,8. A seleção do material mais promissor para esta aplicação teve como base um conjunto de três fatores: maior constante cinética de degradação de VFX (k'), menor quantidade de carbono orgânico libertado para o líquido e a menor lixiviação de Cu. Com base nestes critérios, foi selecionado o material tratado a 500 °C em atmosfera de N_2 , e testado a pH natural.

O catalisador selecionado foi também utilizado na forma de leito fixo num sistema alimentado com a fase líquida em modo contínuo, para diferentes matrizes aquosas, tais como água ultrapura, água subterrânea (poço), água de superfície (rio) e efluente secundário de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR). A partir destas experiências, conclui-se que os resíduos de PCI podem ser catalisadores ativos na degradação da VFX em todas as matrizes testadas, com eficácia aparentemente semelhante nas águas subterrânea e de superfície, e na água residual. Contudo, mais ensaios são necessários, uma vez que se verificou que essas três matrizes continham cobre, o que pode ter influenciado a degradação do contaminante. Desta forma o presente trabalho comprovou que é possível aproveitar um resíduo eletrónico para preparar catalisadores ativos no tratamento avançado de águas, oferecendo assim uma oportunidade para reduzir o desperdício, diminuir a poluição e promover a sustentabilidade, mas mais estudos devem ser realizados.

Palavras-Chave (Tema):

resíduos eletrônicos; catalisadores heterogêneos; tratamento de águas; contaminantes de preocupação emergente.

Abstract

Water pollution and scarcity are among the environmental problems that affect the world's population the most, leading to a growing demand for efficient solutions for water and wastewater treatment.

Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) is one of several possible treatment solutions, that when applied using dissolved iron as a catalyst corresponds to a particular case known as the Fenton process. These reactions make use of the catalyst to activate hydrogen peroxide (H_2O_2), an oxidizing agent that generates hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet$) as highly reactive species capable of degrading organic contaminants in water and wastewater.

Printed circuit boards (PCB) are e-waste rich in copper (Cu), which can eventually be recycled as catalysts in the CWPO process, in line with sustainable resource management. This dissertation focuses on the study of PCB waste (i.e., obtained after dismantling and separation of precious metals) as heterogeneous catalysts in the CWPO process to degrade organic contaminants. Venlafaxine (VFX) is an antidepressant frequently detected in surface waters and, for this reason, it was used as a model contaminant in this study.

In preliminary tests of the research group, it was concluded that the heat treatment of the waste PCB prevents the release of organic carbon from the slabs to the liquid phase. Therefore, the PCB waste was thermally treated at different temperatures in the presence of air, 400 °C and 800 °C, or nitrogen (N_2), 400 °C, 500 °C and 800 °C. The obtained materials were tested in VFX degradation at two pH: natural (~ 6.8) and 2.8. The selection of the most promising material for this application was based on a set of three factors: highest VFX degradation kinetic constant (k'), lowest amount of organic carbon released to the liquid, and the lowest Cu leaching. Based on these criteria, the material treated at 500 °C in N_2 atmosphere was selected and tested at natural pH.

The selected catalyst was also used as fixed bed in a system fed with the liquid phase in continuous mode and tested with different aqueous matrices: ultrapure water, groundwater (well), surface water (river) and secondary effluent from a wastewater treatment plant (WWTP). From these experiments, it is concluded that PCB residues can be active catalysts in the degradation of VFX in all matrices tested, with apparently similar efficacy in groundwater, surface water and wastewater. However, more tests are needed, since it was found that these three matrices originally contained copper, which may have influenced the degradation of the contaminant. Therefore, the present work proved that it is possible to use an electronic waste to prepare active catalysts for advanced water treatment, offering an opportunity to reduce waste, reduce pollution and promote sustainability, but more studies should be conducted.

Keywords:

electronic waste; heterogeneous catalysts; water treatment; contaminants of emerging concern.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Assinar e datar

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1. Enquadramento do estudo na problemática ambiental	1
1.2. Processos avançados de oxidação (AOPs)	2
1.3. Processo de Fenton e oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (CWPO)	3
1.4. Reaproveitamento de resíduos eletrónicos como catalisadores	4
1.5. Ocorrência de venlafaxina (VFX) no meio ambiente.....	5
1.6. Objetivos/organização da tese	6
2. Contexto e estado do conhecimento	7
3. Materiais e Métodos.....	12
3.1. Materiais	12
3.2. Tratamento térmico aplicado ao material catalítico.....	17
3.3. Procedimento experimental para os ensaios de degradação de VFX	17
3.4. Métodos analíticos.....	19
4. Apresentação e discussão de resultados	23
4.1. Ensaios em suspensão	23
4.2. Ensaios em contínuo.....	29
5. Conclusões e perspectivas futuras	34
5.1. Conclusões	34
5.2. Perspetivas futuras.....	35
6. Avaliação do trabalho realizado	36
6.1. Objetivos realizados.....	36
6.2. Outros trabalhos realizados	36
6.3. Apreciação final	36

7. Referências	37
Apêndice A - Análise termogravimétrica	i
Apêndice B - Curvas de calibração	ii
B.1 Curva de calibração da bomba.....	ii
B.2 Curva de calibração da Concentração de VFX.....	ii
B.3 Curva de calibração do H₂O₂	iii
B.4 Curvas de calibração do cobre.....	iii
B.5 Curvas de calibração do IC	v
B.5.1. Coluna aniônica.....	v
B.5.2. Coluna catiônica.....	viii
Apêndice C – H₂O₂.....	ix
C.1. Volume de H₂O₂.....	ix
C.2. Consumo de H₂O₂	x
Apêndice D – Constante aparente de velocidade de reação de primeira ordem de VFX (<i>k'</i>).....	xii

Lista de Figuras

Figura 1- Mapa bibliográfico.	7
Figura 2- PCI em várias fases do processo de separação: antes do desmantelamento (2A), cortadas para o desmantelamento (2B) e após o desmantelamento (2C).	12
Figura 3- Estrutura molecular da VFX.	14
Figura 4- Representação esquemática do sistema utilizado nos ensaios em contínuo. ..	19
Figura 5- Carbono orgânico total (COT) libertado ao fim de 15 horas dos resíduos de PCI em contacto com água, em pH livre (~6,8) com barras escuras – (*) ou pH ácido quando indicado e com barras mais claras.	24
Figura 6- Concentração de cobre lixiviado ao fim de 15 horas dos resíduos de PCI em contacto com água, em pH livre (~6,8) com barras escuras – (*) ou pH ácido quando indicado e com barras mais claras.	25
Figura 7- Remoção de VFX (%) para resíduos de PCI tratados com ar a diferentes temperaturas.	26
Figura 8- Remoção de VFX (%) para resíduos de PCI tratados com N ₂ a diferentes temperaturas.	27
Figura 9- Resultados obtidos ao fim de 60 minutos para a constante aparente de velocidade de reação de primeira ordem (k'_{60} – valor médio de vários ensaios), COT e Cu lixiviado com PCB 500 °C em azoto (pH livre e 2,8).	29
Figura 10- Percentagem de remoção de VFX para cada matriz em estudo. $[VFX]_0 = 0.025$ mg/L;	30
Figura 11- Concentração de COT para cada matriz em estudo. $[VFX]_0 = 0.025$ mg/L; pH ~ 6.8; $[H_2O_2]_0 = 0,0022$ M.	32
Figura 12- Lixiviação de cobre para cada matriz em estudo. $[VFX]_0 = 0.025$ mg/L; pH ~ 6.8; $[H_2O_2]_0 = 0,0022$ M.	33
Figura A 1- Análise termogravimétrica do resíduo de PCI.	i
Figura B 1- Curva de calibração da bomba.	ii
Figura B 2- Curva de calibração da concentração de VFX.	ii
Figura B 3- Curva de calibração da concentração de H ₂ O ₂	iii
Figura B 4. 1- Curva de calibração da concentração de cobre para os ensaios em suspensão de 60 minutos.	iii
Figura B 4. 2- Curva de calibração da concentração de cobre para os ensaios em suspensão de 15 horas.	iv
Figura B 4. 3- Curva de calibração da concentração de cobre para os ensaios em contínuo.	iv
Figura B 5. 1- Curva de calibração da concentração de acético.	v

Figura B 5. 2- Curva de calibração da concentração de fórmico.	v
Figura B 5. 3- Curva de calibração da concentração de cloro.	vi
Figura B 5. 4- Curva de calibração da concentração de nitrito.	vi
Figura B 5. 5- Curva de calibração da concentração de nitrato.	vii
Figura B 5. 6- Curva de calibração da concentração de sulfato.	vii
Figura B 5. 7- Curva de calibração da concentração de fosfato.	viii
Figura B 5. 8- Curva de calibração da concentração de sódio.....	viii
Figura B 5. 9- Curva de calibração da concentração de cálcio.	ix
Figura B 5. 10- Curva de calibração da concentração de estrôncio.	ix
 Figura C 1- Consumo de H ₂ O ₂ no final de 60 minutos de reação com resíduo de PCI original e tratado com ar a 400 °C e 800 °C.....	 x
Figura C 2- Consumo de H ₂ O ₂ no final de 60 minutos de reação com resíduo de PCI original e tratado com N ₂ a 400 °C, 500 °C e 800 °C.	 xi
Figura C 3- Consumo de H ₂ O ₂ dos ensaios em contínuo.	xi
 Figura D 1- Percentagem de VFX ao longo de 60 minutos para resíduos de PCI tratados com ar.	 xii
Figura D 2- Percentagem de VFX ao longo de 60 minutos para resíduos de PCI tratados com N ₂	 xiii

Lista de Tabelas

Tabela 1- Trabalhos encontrados na literatura que estudam reações de CWPO, incluindo Fenton heterogêneo, utilizando resíduos como catalisadores (palavras-chave usadas nas bases de dados <i>web of science</i> e <i>scopus</i> : “heterogeneous fenton” + “copper catalysts” + “electronic waste” OU “heterogeneous fenton” + “copper catalysts” + “waste” OU “catalytic wet peroxide oxidation” + “copper catalysts” + “waste”).....	8
Tabela 2- Caracterização da fibra metálica das PCI	13
Tabela 2- Caracterização da água do poço.....	15
Tabela 3- Caracterização da água do rio.....	16
Tabela 4- Caracterização da água da ETAR.....	16
Tabela 5- Resultados obtidos ao fim de 60 minutos para velocidade de remoção e Cu lixiviado, em pH 2,8.	28

Notação e Glossário

k' Constante aparente de velocidade de reação de primeira ordem min^{-1}

Lista de Siglas

AOX	Compostos orgânicos halogenados adsorvíveis (<i>adsorbable organic halides</i>)
AO7	Corante <i>acid orange 7</i>
CBO	Carência bioquímica de oxigênio
CID	Carbono inorgânico dissolvido
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CQO	Carência química de oxigênio
CWPO	Oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (<i>catalytic wet peroxide oxidation</i>)
DCF	Diclofenac
DIP	Dipirona
DZP	Diazepam
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
FRS	Furosemida
FXT	Fluoxetina
GFZ	Gemfibrozil
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência (<i>high performance liquid chromatography</i>)
IBP	Ibuprofeno
IC	Cromatografia iônica (<i>ionic chromatography</i>)
ICP	Plasma acoplado indutivamente (<i>Inductively coupled plasma</i>)
MB	Azul de metileno
MBT	Mercaptobenzotiazol
NMD	Nimesulida
NMT	N-metiltryptamina
PCI	Placas de circuito impresso
PCT	Paracetamol
AOP	Processo avançado de oxidação (<i>advanced oxidation process</i>)
PPN	Propranolol
RB21	Azul reativo 21
RhB	Rodamina B
VFX	Venlafaxina
VLE	Valor limite de emissão
VMA	Valor máximo admissível
VMR	Valor máximo recomendado
4-CP	4-clorofenol

1.Introdução

1.1. Enquadramento do estudo na problemática ambiental

A escassez de água remete para o desequilíbrio entre a disponibilidade e a procura de água e tem-se tornado cada vez mais uma ameaça ao desenvolvimento sustentável. É considerada uma das principais questões ambientais globais por afetar as populações a nível mundial, originando graves consequências como a diminuição dos lençóis freáticos e o esgotamento das águas subterrâneas [1, 2].

Atualmente, associado a esta questão está o problema da quantidade limitada de água disponível para utilização nos setores doméstico, industrial e agrícola, principalmente devido ao aumento da população, que resulta num maior consumo. A forma como os recursos hídricos são explorados pelos seres humanos é extremamente relevante para esta problemática, uma vez que à sua utilização acresce também a produção de águas residuais [2, 3]. Apesar da disponibilidade destas águas residuais, os serviços prestados não são equivalentes aos da água limpa por se apresentarem poluídas com contaminantes, excrementos e diversas substâncias tóxicas que podem transmitir doenças afetando a saúde pública, reduzir as colheitas agrícolas e comprometer a produção industrial. Desta forma, o aumento pela procura de água nos setores referidos, aliado à utilização pouco sustentável dos recursos hídricos, faz com que exista a necessidade de procurar novas fontes de água que possuam a qualidade necessária e que permitam o desenvolvimento sustentável da sociedade moderna [3, 4, 5].

Na gestão da água devem estar garantidos o abastecimento das atividades humanas e a preocupação em melhorar a sua utilização. Para isso é necessário adotar diferentes abordagens de modo a identificar e explorar estratégias para lidar com a escassez de água, como por exemplo, diminuir o consumo [4, 6]. Desta estratégia de diminuição surge a proposta de reutilizar águas residuais que, com o devido tratamento, são recuperadas e utilizadas como uma fonte alternativa de abastecimento segura e sustentável, com fins benéficos e de restauração do ambiente [6, 7].

O tratamento da água pode ser feito por diversas técnicas tradicionais, seja por processos físicos, processos biológicos ou processos físico-químicos. Destes destacam-se, entre os físicos o peneiramento, a sedimentação e a flotação, dos biológicos a remoção por microrganismos e reações bioquímicas e, relativamente aos físico-químicos, a coagulação/floculação, decantação, filtração, adsorção e osmose

inversa [6]. Apesar da variedade de processos de tratamento, as técnicas convencionais não são capazes de eliminar eficazmente alguns contaminantes persistentes que vão surgindo nas águas, como é o caso de diversos medicamentos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, entre outros. Por este motivo, torna-se necessário desenvolver técnicas avançadas que sejam capazes de eliminar eficazmente esses poluentes. Os processos avançados de oxidação (AOPs – *advanced oxidation processes*) surgem como resposta a esta necessidade [8], descritos em maior detalhe no próximo tópico.

1.2. Processos avançados de oxidação (AOPs)

Os AOPs têm por base a geração de espécies oxidantes altamente reativas, como radicais hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$), por vezes a partir de agentes oxidantes (como H_2O_2 ou O_3) e utilizando fontes de ativação tais com radiação UV, micro-ondas, ultrassons e /ou catalisadores [8, 9]. Os radicais atacam indiscriminadamente os compostos orgânicos, incluindo os contaminantes mais persistentes, gerando idealmente espécies inócuas como CO_2 e H_2O [10].

Desta forma, os AOPs têm sido aplicados para reduzir a carga orgânica e a toxicidade das águas residuais de diversos setores, permitindo cumprir com os limites ambientais regulados mais exigentes [11]. Contudo, existem evidências na literatura onde a aplicação de AOPs para eliminar determinado poluente levou à geração de subprodutos da reação mais tóxicos do que o poluente inicial [10]. A avaliação da toxicidade da solução tratada revela-se assim numa análise complementar para a verificação da eficácia efetiva dos AOPs [12].

Os AOPs podem ser classificados como homogéneos ou heterogéneos, dependendo da fase em que ocorre a reação, e podem ser utilizados de forma individual ou combinados (entre eles ou com processos mais convencionais). Exemplos de AOPs homogéneos são o processo de Fenton (com espécies de ferro dissolvido) e a ozonização com catalisadores homogéneos. Já em AOPs heterogéneos, a reação ocorre em duas ou mais fases imiscíveis, normalmente envolvendo uma fase sólida (como um catalisador) e uma fase líquida (como a solução contendo o contaminante).

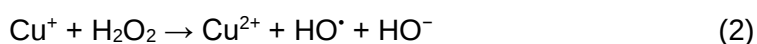
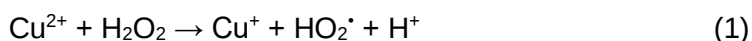
Para o tratamento de águas residuais, o processo de Fenton é o mais utilizado entre os AOPs devido à sua simplicidade, eficiência e viabilidade económica [8, 9]. Quando são utilizados catalisadores diferentes de ferro dissolvido, o processo é mais adequadamente designado como oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (CWPO – *catalytic wet peroxide oxidation*). O processo de CWPO com catalisador heterogéneo foi o utilizado neste trabalho.

1.3. Processo de Fenton e oxidação catalítica com peróxido de hidrogénio (CWPO)

O processo de Fenton consiste na combinação de H_2O_2 e Fe^{2+} , levando à produção de $\text{HO}^\bullet$ e outras espécies reativas com a capacidade oxidar uma vasta gama de compostos orgânicos [13]. A eficácia deste processo depende do controlo do pH e é tradicionalmente realizado em meio ácido (pH 2,5 – 3,0), de forma a aumentar a disponibilidade de ferro dissolvido. Esta limitação torna-se uma desvantagem, devido à necessidade de neutralizar o meio após reação (e eventualmente acidificar o efluente numa etapa inicial), assim como a difícil recuperação do catalisador e a produção de grandes volumes de lamas [8, 14, 15]. Estas limitações resultam na procura de novas formas de aplicar este processo, como por exemplo com a utilização de catalisadores heterogéneos.

O processo heterogéneo de Fenton (ou tipo Fenton) revela-se mais vantajoso no tratamento de águas e águas residuais por produzir menos lamas e possibilitar a reutilização do catalisador [14]. Outra vantagem é que o catalisador heterogéneo pode apresentar atividade catalítica em diferentes valores de pH, isto é, deixa de ser necessário manter o pH ácido no tratamento, minimizando o número de etapas operacionais. Por outro lado, o ferro pode ser substituído por outros metais mais ativos que são o ponto chave para o desenvolvimento do processo conhecido como CWPO [15, 16].

Catalisadores à base de cobre (Cu) têm-se revelado bastante ativos em combinação com H_2O_2 [17]. A nível prático, são também vantajosos por evitar a produção de grandes quantidades de lama indesejável e por operar numa ampla gama de pH [8, 17]. É importante referir também que o cobre, contrariamente aos catalisadores mais tradicionais à base de ferro, não tende a formar complexos estáveis com os compostos orgânicos, o que aumenta a sua disponibilidade como catalisador durante o processo de tratamento, potenciando assim a mineralização completa dos poluentes em H_2O e CO_2 , [8, 14]. Relativamente ao mecanismo de geração de $\text{HO}^\bullet$, é semelhante ao processo convencional de fenton e pode ser representado pelas Equações (2) e (3) para Cu^{2+} e Cu^+ , respetivamente:



Apesar de todas as vantagens referidas, existe uma necessidade crescente de desenvolver novos catalisadores com uma maior atividade e estabilidade, e obtidos a partir de fontes que sejam mais sustentáveis [14]. Alguns exemplos de catalisadores

heterogêneos que já foram utilizados são os de Cu/ZrO_2 e Cu@SiO_2 , que como outros catalisadores de base metálica acarretam preocupações ambientais devido à crescente utilização de metais [14, 17]. Assim, surge a possibilidade de utilização de resíduos com base metálica como uma forma de combater este problema assim como a sua própria gestão.

1.4. Reaproveitamento de resíduos eletrônicos como catalisadores

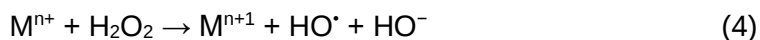
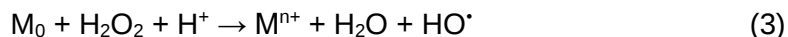
De modo a encontrar novos catalisadores, vários estudos têm sido desenvolvidos de forma a contribuir para uma economia circular, convertendo os resíduos em recursos [18]. Como atualmente a sociedade está perante uma situação severa relativamente ao esgotamento de recursos e poluição ambiental, a reciclagem de resíduos eletrônicos (e-waste) é cada vez mais adotada, envolvendo, por exemplo, a separação ou extração de componentes valiosos [19].

Devido a grandes exigências do mercado e da inovação, a revolução tecnológica resultou no aumento de resíduos de equipamentos eletrônicos que têm sido considerados como uma das categorias de resíduos sólidos que se expandiu mais rapidamente nos últimos anos [18, 15]. Com o aumento da produção, surge também a preocupação com o fim de vida destes materiais que, apesar de poderem ser legalmente reciclados (apenas acontece com 20% dos resíduos), são maioritariamente depositados em aterros, acarretando graves consequências ambientais [18].

As placas de circuito impresso (PCI) são utilizadas em muitos equipamentos, e o seu descarte acarreta preocupações ambientais, no sentido em que estas possuem substâncias perigosas, entre elas metais pesados (cobre, chumbo, cádmio) e plástico de policloreto de vinilo, que são nocivas para o ambiente e para a saúde humana [15, 20]. A incineração deste material produz emissões tóxicas e cinzas de fundo que contêm metais pesados e a sua deposição em aterro gera lixiviados com metais pesados e compostos orgânicos bromados que podem potenciar a poluição dos solos e das águas subterrâneas [15]. Por este motivo, as PCI são consideradas resíduos que necessitam de ser reciclados, não só do ponto de vista ambiental, como também económico e, por isso, têm sido exploradas alternativas para lhes dar uma segunda vida [20].

Os metais contidos nas PCI são maioritariamente cobre (20%), ferro (8%), estanho (4%), níquel (2%) e alguns metais preciosos [15, 20]. Destes metais, o cobre e o ferro são os que apresentam maior potencial de aplicações em AOPs, incluindo os processos de Fenton e CWPO. Desta forma, as reações entre os metais e os oxidantes

são apresentadas nas Equações (4), (5) e (6), onde M representa o metal usado como catalisador [20]:



É descrito na referência [15], que o cobre cada vez mais se revela eficaz na degradação de contaminantes orgânicos a partir do processo heterogêneo de CWPO. As PCI quando carbonizadas geram compósitos de cobre/carbono (Cu/C) e apresentam uma boa atividade catalítica [18].

Tal como já referido, o laminado de cobre é a estrutura básica das PCI e, tal como referido, este material (Cu) é um bom catalisador a utilizar nos AOP. Assim, este estudo tem como foco a aplicação destes resíduos como catalisadores no processo de CWPO, com a finalidade de tratar águas contaminadas com venlafaxina (VFX), um antidepressivo frequentemente detetado nos rios portugueses [21].

1.5. Ocorrência de venlafaxina (VFX) no meio ambiente

O consumo de produtos farmacêuticos tem vindo a aumentar nos países desenvolvidos, o que se reflete também num aumento da sua produção e descarte, prejudicando o meio ambiente. Como consequência da falta de gestão e conhecimento dos métodos de descarte, a presença destes compostos no meio aquático tem aumentado, trazendo impactos imensuráveis para os organismos aquáticos [22, 23].

Apesar destas substâncias serem quantificadas na ordem dos $ng\ L^{-1}$ - $\mu g\ L^{-1}$ [24, 25], consideradas doses “baixas” para o ser humano, para outros organismos podem representar níveis tóxicos e até mesmo mortais, afetando vários níveis tróficos e consequentemente o ecossistema.

A VFX é um medicamento antidepressivo recorrentemente prescrito para tratar problemas de saúde como ansiedade, pânico, perturbações de sono e, principalmente, depressão [25]. A VFX, assim como outras classes farmacêuticas, não é eficazmente removida nas estações de tratamento de águas residuais (ETAR), por se tratar de uma substância resistente à biodegradação [24, 25]. Tal resistência é também sugerida pela presença de VFX nos rios, como reportado na literatura [21].

Assim, torna-se urgente o desenvolvimento de estratégias eficientes que removam a VFX (assim como outras substâncias farmacêuticas) das águas e águas residuais. Este fator foi um dos critérios de escolha deste poluente para a execução

deste trabalho. Outros critérios foram a existência de um número limitado de trabalhos que reportem a remoção de VFX por técnicas avançadas de tratamento e, por isso, o presente estudo pode contribuir para o conhecimento na área, e o facto do grupo de investigação onde foi realizada esta dissertação ter desenvolvido um método analítico que permite acompanhar a degradação do contaminante ao longo do tempo e analisar gamas de concentrações relativamente baixas em comparação com métodos analíticos utilizando detetores mais tradicionais.

1.6. Objetivos/organização da tese

Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de um resíduo reciclado, neste caso derivado de PCI, como catalisador heterogéneo em reações de tratamento avançado de águas, em particular no processo de CWPO. Os objetivos específicos deste trabalho encontram-se listados de seguida e a dissertação seguiu o mesmo encadeamento:

- I. Avaliar a atividade catalítica do resíduo derivado de PCI em reações de CWPO, usando VFX como poluente modelo (em modo descontínuo, i.e. *batch*);
- II. Aplicar e otimizar um tratamento térmico para melhorar o resíduo de PCI como catalisador heterogéneo no processo de tratamento;
- III. Selecionar o catalisador mais adequado para as reações de degradação da VFX, assim como o pH do meio reacional;
- IV. Testar as melhores condições num sistema em modo contínuo de alimentação e saída de líquido (i.e., *dead-end mode*) e em diferentes matrizes aquosas (água ultrapura, água do poço, água do rio e água de ETAR), de forma a validar a aplicabilidade do sistema nessas condições.

2. Contexto e estado do conhecimento

De modo a compreender os estudos realizados na área até a atualidade, foi obtido um mapa de publicações contendo as palavras-chave: *advanced oxidation technologies*, *heterogeneous Fenton*, *copper catalysts*, *iron catalyst* e *residue*. Este mapa bibliográfico foi criado com a aplicação VOSviewer que relaciona as palavras-chave referidas e mais representativas deste projeto com artigos a partir de conexões e ligações entre eles (Figura 1). Apesar disso, a palavra *residue* não aparece no mapa o que significa que há a possibilidade de existirem artigos que relacionem esta palavra com as restantes, mas que por serem em número tão reduzido não se observam no mapa. Por este motivo foi realizada uma pesquisa mais direcionada e restrita apresentada na Tabela 1 presente neste capítulo.

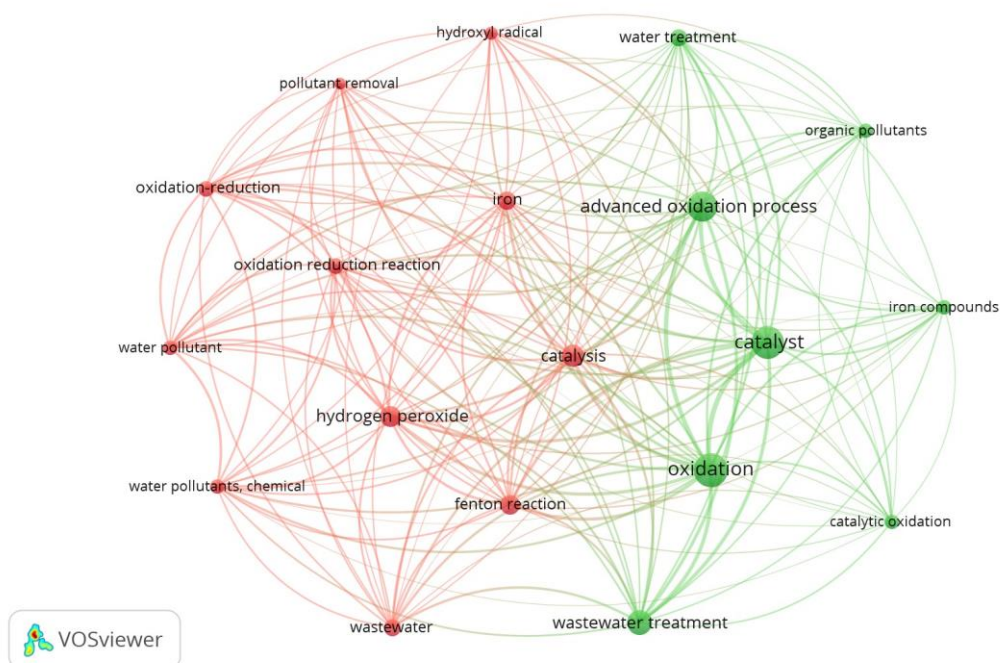


Figura 1- Mapa bibliográfico.

O aumento progressivo da produção de resíduos sólidos e a preocupação associada em contribuir para uma economia circular resultam na procura de soluções para transformar estes materiais em recursos. Estas alternativas têm sido estudadas por vários autores recorrendo, principalmente, à sua reutilização ou reciclagem sendo no presente trabalho atribuída relevância à sua aplicação em tratamentos de águas. A Tabela 1 apresenta alguns dos trabalhos mais recentes relativos à aplicação de resíduos contendo ferro e/ou cobre nos processos de CWPO, incluindo o de fenton heterogêneo, para a remoção de poluentes orgânicos. Através da análise dos diversos trabalhos

(encontrados com base nos critérios de pesquisa definidos na legenda da Tabela 1) verificou-se que a utilização destes resíduos é uma mais-valia, devido à sua eficiência na degradação dos compostos analisados, observando-se também que em comparação com o ferro, o cobre apresenta maior atividade após reciclagem. Foram degradados contaminantes, como corantes [15, 17, 26, 19], medicamentos [18, 8, 13, 27, 30], e surfactantes [14, 28, 29, 20, 31], o que demonstra o potencial destes materiais para o objetivo proposto.

Relativamente a trabalhos que usaram PCI ou os seus derivados, foram encontrados apenas 5 estudos, sendo que 2 aplicaram um tratamento térmico a 500 °C e em atmosfera inerte (N₂) para remover impurezas presentes nestes resíduos.

Este material foi testado a vários valores de pH e com diferentes classes de contaminantes, incluindo corantes [15, 19] medicamentos [18, 30] e surfactantes [20]. Contudo, estes estudos raramente exploram diferentes condições de separação dos resíduos de PCI, sendo sempre moídos ou triturados, em vez e utilizados como leito fixo. Para além desta particularidade, as PCI utilizadas são maioritariamente provenientes de computadores e ecrãs e em nenhum caso se verificou o aproveitamento prévio de metais nobres. Também se verifica que não tratam soluções com concentrações de poluentes próximas das que se encontram em matrizes ambientais e nenhum estudo testou a remoção de VFX. Desta forma, o presente trabalho vem contribuir para o estado da arte ao explorar diferentes tratamentos térmicos de resíduos de PCI provenientes de telemóveis para o tratamento de águas com concentrações de VFX relativamente baixas para estarem mais próximas de um cenário real.

Tabela 1- Trabalhos encontrados na literatura que estudam reações de CWPO, incluindo Fenton heterogéneo, utilizando resíduos como catalisadores (palavras-chave usadas nas bases de dados *web of science* e *scopus*: “heterogeneous fenton” + “copper catalysts” + “electronic waste” OU “heterogeneous fenton” + “copper catalysts” + “waste” OU “catalytic wet peroxide oxidation” + “copper catalysts” + “waste”).

Referência	Fonte de catalisador heterogéneo	Condições	Poluente
[15]	placas de circuito impresso (PCI)	- pH: 6,8 - Volume: 100 mL - <i>Batch</i> (suspensão) - Dose catalisador: 50 mg - [H₂O₂]: 1695 mg L⁻¹ - <i>T</i> de tratamento do catalisador: 500 °C	Corante <i>Acid Orange 7</i> (AO7): 35 mg L ⁻¹

Tabela 1- (continuação)

Referência	Fonte de catalisador heterogêneo	Condições	Poluente
[14]	catalisador de cobre suportado em zircônia (Cu/ZrO ₂)	- pH: 5 - Volume: 100 mL - <i>Batch</i> (suportado) - Dose catalisador: 20 mg - [H₂O₂]: 3000 mg L⁻¹ - <i>T</i> de tratamento do catalisador: 500 °C - <i>T</i> do processo de tratamento: 70 °C	<i>Lixiviado de aterro:</i> Cloro: 80 mg L ⁻¹ Dureza (CaCO ₃): 360 mg L ⁻¹ CQO: 8700 mg L ⁻¹ COT: 970 mg L ⁻¹ AOX: 13 mg L ⁻¹ Azoto total (NT): 1940 mg L ⁻¹ Al: 5 mg L ⁻¹ ; Ca: 38,2 mg L ⁻¹ Cr: 0,7 mg L ⁻¹ ; Fe: 2,7 mg L ⁻¹ Mn: 0,1 mg L ⁻¹ ; Mg: 55,8 mg L ⁻¹ Ni: 0,4 mg L ⁻¹ ; Zn: 0,3 mg L ⁻¹
[17]	core-shell Cu@SiO ₂	- pH: neutro - Volume: 100 mL - <i>Batch</i> (suspensão) - Poluente: Rodamina B (RhB) - Dose catalisador: 50 mg - [H₂O₂]: 1000 mg L⁻¹ - <i>T</i> de tratamento do catalisador: 550 °C - <i>T</i> do processo de tratamento: 60 °C	Rodamina B (RhB): 10 mg L ⁻¹
[18]	placas de circuito impresso (PCI)	- pH: 3 – 4 - Volume: 250 mL - <i>Batch</i> (suspensão) - Dose catalisador: 100 mg - [H₂O₂]: 20 mg L⁻¹ - <i>T</i> de tratamento do catalisador: 500 °C	Diclofenac (DCF) e Ibuprofeno (IBP): 20 mg L ⁻¹

Tabela 1- (continuação)

Referência	Fonte de catalisador heterogêneo	Condições	Poluente
[8]	catalisadores à base de ferro e cobre com cargas metálicas variáveis preparados por impregnação húmida sobre zircônica	- pH: 5 - Volume: 100 mL - <i>Batch</i> (suportado) - Poluente: ibuprofeno (IBP) - Dose catalisador: 1,25 mg - [H₂O₂]: 833 mg L⁻¹ - <i>T</i> de tratamento do catalisador: 500 °C - <i>T</i> do processo de tratamento: 70 °C	Ibuprofeno (IBP): 10 mg L ⁻¹
[13]	sulfato de ferro hepta-hidratado (FeSO ₄ ·7H ₂ O)	- pH: 5 - Volume: 1000 mL - <i>Batch</i> (suspensão) - Dose catalisador: 12,5 mg - [H₂O₂]: 533 mg L⁻¹	Gemfibrozil (GFZ), Nimesulida (NMD), Furosemida (FRS), Paracetamol (PCT), Propranolol (PPN), Dipirona (DIP), Fluoxetina (FXT) e Diazepam (DZP): 0,5 mg L ⁻¹
[26]	Resíduos de pirita da extração de carvão	- pH: 4,3 - Volume: 500 mL - <i>Batch</i> (suspensão) - Dose catalisador: 250 mg - [H₂O₂]: 2000 mg L⁻¹ - <i>T</i> do processo de tratamento: 19 ± 1 °C	Azul Reativo 21 (RB21): 150 mg L ⁻¹
[27]	resíduo mineiro de ferro	- pH: 3 - Volume: 10 mL - <i>Batch</i> (suspensão) - Dose catalisador: 30 mg - [H₂O₂]: 25 mg L⁻¹ - <i>T</i> do processo de tratamento: 25 °C	Mercaptobenzotiazol (MBT): 100 mg L ⁻¹
[28]	catalisador bimetálico ferro-cobre suportado em grafite de ânodos de bateria de íões de lítio usados	- pH: 3 - Volume: 100 mL - <i>Batch</i> (suspensão) - Dose catalisador: 20 mg - [H₂O₂]: 17 mg L⁻¹ - <i>T</i> de tratamento do catalisador: 1000 °C - <i>T</i> do processo de tratamento: 20 °C	4-clorofenol (4-CP): 10 mg L ⁻¹

Tabela 1- (continuação)

Referência	Fonte de catalisador heterogêneo	Condições	Poluente
[29]	ferro suportado em grafite e carbono à base de plástico da reciclagem de baterias de íons de lítio usadas	- pH: 3 - Volume: 100 mL - <i>Batch</i> (suspensão) - Dose catalisador: 10 mg - $[H_2O_2]$: 34 mg L⁻¹ - <i>T</i> de tratamento do catalisador: 1000 °C - <i>T</i> do processo de tratamento: 25 °C	4-clorofenol (4-CP): 10 mg L ⁻¹
[19]	placas de circuito impresso (PCI)	- pH: 4 – 10 - Volume: 150 mL - <i>Batch</i> (suspensão) - Dose catalisador: 150 mg - $[H_2O_2]$: 5 mL L⁻¹	Rodamina B (RhB) e Azul de Metileno (MB): 10 mg L ⁻¹
[20]	placas de circuito impresso (PCI)	- pH: 7,12 - Volume: 5 mL - <i>Batch</i> (suspensão) - Dose catalisador: 20 mg - $[H_2O_2]$: 146,72 mmol L⁻¹ - <i>T</i> do processo de tratamento: 30 °C	Piridina: 98,27 mg L ⁻¹
[30]	placas de circuito impresso (PCI)	- <i>Batch</i> (suspensão) - Dose catalisador: 10 mg - $[H_2O_2]$: 0,5 mL (29%) - <i>T</i> de tratamento do catalisador: 80 °C - <i>T</i> do processo de tratamento: 22 ± 2 °C	Flotigam EDA C,: 180 mg L ⁻¹
[31]	poeiras residuais de ferro	- pH: 3 ± 0,5 - Volume: 500 mL - <i>Batch</i> (suspensão) - <i>T</i> do processo de tratamento: 60 ± 2 °C	AOX: 47,0 ± 3,78 mg L ⁻¹

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Placas de circuito impresso (PCI)

O resíduo derivado de PCI utilizado como catalisador na dissertação foi obtido no âmbito do projeto RECY-SMARTE, financiado pela FCT (*Processos sustentáveis para reciclagem de telemóveis descartados*, com referência PTDC/CTA-AMB/3489/2021). Para obter este resíduo, as PCI passam previamente por um procedimento de desmantelamento e separação de metais preciosos. Para tal, as PCI (Figura 2A) foram previamente cortadas (Figura 2B) e separadas na presença de um solvente orgânico (N-metiltriptamina, NMT) com uma razão sólido/líquido de 5 (por exemplo, 10 gramas de material/50 mL de solvente) utilizando uma autoclave (Parr 5100, 500 mL). A agitação foi efetuada com dois agitadores helicoidais (1000 rpm) a 180 °C e durante 30 minutos. No final da agitação, a mistura foi deixada a arrefecer durante aproximadamente 15 minutos e, por fim, filtrada de modo a separar o material sólido (Figura 2C) do solvente que contem os metais preciosos [32].

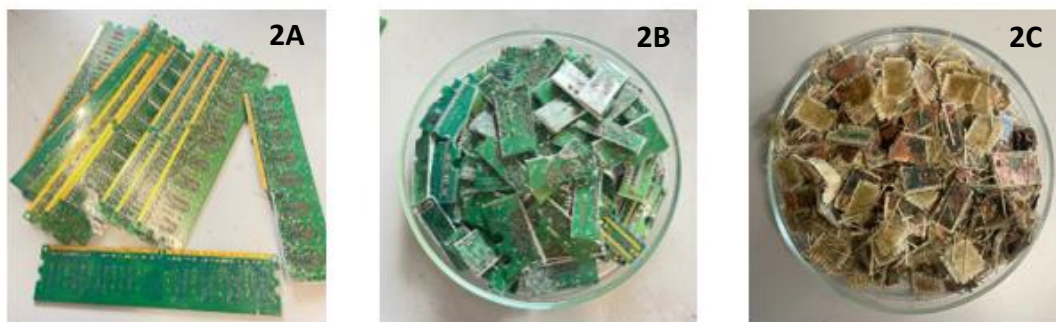


Figura 2- PCI em várias fases do processo de separação: antes do desmantelamento (2A), cortadas para o desmantelamento (2B) e após o desmantelamento (2C).

Relativamente à fibra metálica, a sua composição pode ser observada na Tabela 2, onde estão listados os elementos detetados e respetivas concentrações no material. O cobre é o metal mais abundante (99,38 % em massa), seguido do níquel (0,26 % em massa) e do estanho (Sn, 0,16 % em massa).

Tabela 2- Caracterização da fibra metálica das PCI

Elemento	Concentração no material (mg _{metal} /g _{material})	% em massa
Cu	631,8	99,38
Ni	1,67	0,26
Sn	1	0,16
Au	0,54	0,08
Zn	0,38	0,06
Fe	0,23	0,04
Cr	0,05	0,01
As	0,05	0,01
Co	0,01	0,002

Após a separação, o resíduo sólido que permanece (a seguir designado por "original") é maioritariamente constituído por fibra de vidro e laminados de cobre (Cu), para além de outros metais em quantidades residuais, como o alumínio e o zinco. A etapa seguinte consistiu em selecionar apenas as frações que, a olho nu, apresentavam mais cobre (aspeto metalizado e acastanhadas). Após esta seleção, o material foi testado diretamente nas reações ou direcionado para um tratamento térmico.

3.1.2. Venlafaxina (VFX)

Neste trabalho, foi testado um contaminante modelo em soluções aquosas para perceber qual a atividade catalítica do resíduo obtido a partir das PCI.

A venlafaxina (1-[2-dimetilamino-1-(4-metoxifenil)etil]ciclo-hexanol) é um composto amino terciário que desempenha um papel como antidepressivo, inibidor da absorção de serotonina, inibidor da absorção adrenérgica, inibidor da absorção de dopamina, analgésico, contaminante ambiental e xenobiótico [33].

A massa molar da VFX é de 277,4 g mol⁻¹, a sua fórmula molecular é C₁₇H₂₇NO₂ e a sua estrutura molecular é representada na Figura 3.

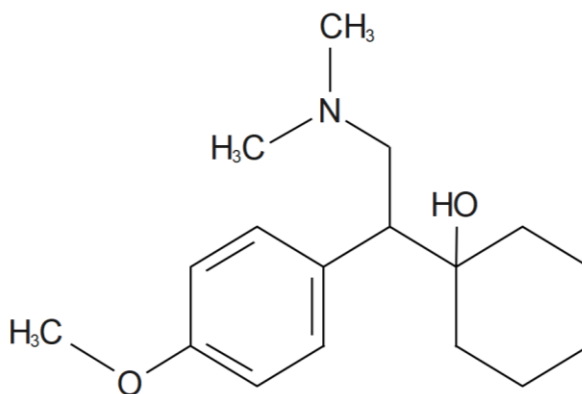


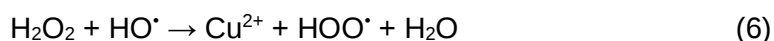
Figura 3- Estrutura molecular da VFX.

3.1.3. Peróxido de hidrogénio (H₂O₂)

O peróxido de hidrogénio é um líquido incolor à temperatura ambiente, instável, decompondo-se rapidamente em oxigénio e água com libertação de calor. Apesar de não ser inflamável, é um poderoso agente oxidante [34].

O H₂O₂ a utilizar foi retirado de uma solução inicial com 27% w/w que deveria corresponder a 9,2 M, mas que na realidade corresponde a 5,5 M. Esta decomposição pode dever-se ao contacto com a luz solar.

De modo a perceber qual a quantidade de H₂O₂ a utilizar na reação, teve-se em conta a reação estequiométrica presente no Apêndice C. Ainda assim, é descrito na literatura que deve ser usado em excesso de forma a garantir a degradação do contaminante. A partir da literatura [20], verifica-se que o mesmo poluente (piridina) foi degradado com a utilização de 2 catalisadores, um derivado de PCI e Ce/SBA-15. No caso das PCI (que apenas foram esmagadas e submetidas a um processo de trituração), a concentração de H₂O₂ utilizada foi 8 vezes superior à obtida pela estequiometria, enquanto que com Ce/SBA-15 a concentração de H₂O₂ utilizadas foi apenas 4 vezes superior. Relativamente ao presente trabalho, optou-se pela utilização de uma concentração de H₂O₂ 4 vezes superior à estequiometria, como no estudo com Ce/SBA-15. Esta decisão deve-se a vários fatores, entre eles: comparando com o estudo referido [20], o poluente que se pretende remover não é o mesmo e as condições de tratamento das PCI também são diferentes. Para além disso, como ainda não é conhecida a concentração ótima de H₂O₂ para o presente estudo, quando o oxidante é colocado em quantidades demasiado elevadas, pode competir com a reação de degradação através da eliminação de radicais HO[•], devido a reações indesejáveis entre o H₂O₂ e os radicais HO[•] representadas pelas Equações (6) e (7) [18].



3.1.4. Matrizes aquosas

Para que fosse possível caracterizar as matrizes aquosas utilizadas na elaboração deste trabalho, foram analisados diversos parâmetros das águas do poço, do rio e da ETAR. As suas composições estão presentes nas tabelas 3, 4 e 5, respetivamente, de modo a perceber a qualidade de cada uma das matrizes e o que as diferencia.

As matrizes foram recolhidas em zonas diferentes, a água do rio foi recolhida em Vila Nova de Gaia no areinho de Oliveira do Douro, a água da ETAR foi recolhida após o tratamento secundário da uma ETAR da região norte e a água do poço foi recolhida num poço cartesiano localizado em Canelas (Vila Nova de Gaia).

Tabela 3- Caracterização da água do poço.

Parâmetro	Valor
COT (mg L ⁻¹)	2,6
pH	6,2
Condutividade (mS cm ⁻¹)	269
Turvação (NTU)	0,1
Acetato (mg L ⁻¹)	0,034
Formato (mg L ⁻¹)	0,013
Cloro (mg L ⁻¹)	26,2
Nitritos (mg L ⁻¹)	0,065
Nitratos (mg L ⁻¹)	37,6
Sulfatos (mg L ⁻¹)	25,3
Sódio (mg L ⁻¹)	53,4
Cálcio (mg L ⁻¹)	32,5
Estrôncio (mg L ⁻¹)	0,1

Tabela 4- Caracterização da água do rio.

Parâmetro	Valor
COT (mg L ⁻¹)	2,9
pH	7,3
Condutividade (mS cm ⁻¹)	6,8
Turvação (NTU)	0,8
Sólidos totais dissolvidos (g)	0,0011
Acetato (mg L ⁻¹)	0,1
Formato (mg L ⁻¹)	0,013
Cloro (mg L ⁻¹)	459,8
Nitritos (mg L ⁻¹)	0,1
Nitratos (mg L ⁻¹)	12,0
Sulfatos (mg L ⁻¹)	80,6
Fosfatos (mg L ⁻¹)	0,5
Sódio (mg L ⁻¹)	26,0

Tabela 5- Caracterização da água da ETAR.

Parâmetro	Valor
Carbono orgânico dissolvido - COD (mg L ⁻¹)	11
Carbono inorgânico dissolvido - CID (mg L ⁻¹)	48,1
pH	7,0
Sódio (mg L ⁻¹)	13,8
Amônia (mg L ⁻¹)	13,3
Potássio (mg L ⁻¹)	2,0
Cálcio (mg L ⁻¹)	4,3
Magnésio (mg L ⁻¹)	2,2
Cloro (mg L ⁻¹)	89,9
Fosfatos (mg L ⁻¹)	1,4
Amoníaco (mg L ⁻¹)	0,9
Sulfatos (mg L ⁻¹)	41,6

3.2. Tratamento térmico aplicado ao material catalítico

Para além da utilização do material original também foi testado o uso do resíduo de PCI tratado em diferentes atmosferas e temperaturas. Como se observa na Figura A1 (Apêndice A), a partir da análise termogravimétrica dos resíduos de PCI, verifica-se uma grande perda de massa aos 400 °C e uma estabilização entre os 800 °C e os 1000 °C. Desta forma, o material retirado foi tratado num forno com ar a 400 °C e 800 °C. Ainda assim, como se observou na literatura [15, 18], este tipo de resíduo mostrou ser mais promissor quando tratado a 500 °C e em atmosfera inerte (com azoto, N₂), com a utilização de H₂O₂ para degradar AO7, DCF e IBP. Por este motivo, para além dos tratamentos referidos anteriormente com ar, o resíduo foi também tratado a 400 °C, 500 °C e 800 °C num forno com N₂, de modo a perceber qual dos tratamentos seria mais promissor quando utilizado nas reações em estudo.

Para a realização do tratamento térmico, os pedaços recolhidos foram colocados num forno de resistência tubular sob azoto ou sob ar (dependendo do tratamento pretendido). O forno, para todos os casos, seguiu as seguintes condições: caudal de gás de 100 mL min⁻¹, subida de 10 °C a cada minuto até atingir a temperatura pretendida e, por fim, manter a temperatura durante 60 min para depois arrefecer até à temperatura ambiente (sob a atmosfera utilizada) e permitir a recolha do material.

3.3. Procedimento experimental para os ensaios de degradação de VFX

3.3.1 Ensaios em descontínuo

De modo a verificar a eficiência do resíduo de PCI no processo de CWPO heterogéneo para a remoção da VFX, foram executados ensaios em suspensão. Estes ensaios em descontínuo foram realizados num frasco tipo SCHOTT de 250 mL de capacidade. Inicialmente foram colocados 50 mL de solução de VFX com concentração inicial de 0,25 mg L⁻¹ em água ultrapura. Seguidamente o pH da solução foi ajustado para as reações em meio ácido, com uma solução de 0,5 M de HCl. Para as reações em pH livre/natural, este passo não foi executado. Foram adicionados 0,8 mL de uma solução mãe de H₂O₂ resultando numa concentração inicial [H₂O₂]₀ de 0,022 M, e iniciou-se a agitação para homogeneizar. Numa balança analítica (RADWAG AS 220.R2 PLUS) foram pesados 1,1 g do resíduo de PCI sendo, de seguida, adicionados à mistura reacional (VFX+H₂O₂), a reação tendo início quando se adiciona este catalisador.

As amostras para a monitorização da VFX foram retiradas aos 0, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos de reação, e a cada meia hora (0, 30 e 60 minutos) foi retirado um maior

volume para determinar a concentração de H_2O_2 . Após os 60 minutos de reação, foram pipetados 20 mL da solução final para dois tubos de Falcon (10 mL cada um) com o fim de analisar a quantidade de cobre lixiviado durante o ensaio.

Estas amostras foram centrifugadas durante 10 minutos a 4500 rpm para separar o resíduo de PCI da solução e possibilitar a análise do sobrenadante. O mesmo procedimento foi adotado para medição do COT.

Foram ainda realizados ensaios controlo para verificar a eficácia do tratamento térmico na remoção dos solventes orgânicos. Para isso, os materiais original e tratado termicamente foram deixados durante a noite (~ 15 h) em solução de VFX (sem H_2O_2), sob agitação constante. Cada material foi testado tanto a pH livre como a pH 2,8, resultando num total de 12 ensaios em simultâneo. A duração destes ensaios foi de 15 horas e apenas pretendia analisar o COT e o cobre lixiviado seguindo o procedimento descrito anteriormente.

3.3.2 Ensaio em modo contínuo

Para os ensaios em modo contínuo foi utilizada uma instalação semelhante à representada na Figura 4. É constituída por um frasco de SCHOTT (1), uma bomba peristáltica (2), uma célula de vidro (3) onde é empacotado o catalisador (leito fixo), um gobelé (4) e tubagem para ligar as diversas partes do sistema.

Numa fase inicial o sistema foi montado e foi definida a velocidade da bomba, todos os ensaios foram realizados na posição de velocidade 11, que corresponde a um caudal de $1,31 \text{ mL min}^{-1}$ (ver Apêndice B1) e a instalação tem uma capacidade de 16,9 mL com o leito preenchido.

Para iniciar o ensaio, foi preparada uma solução de 2,5 L com uma concentração de VFX de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ colocada no frasco de SCHOTT. De seguida, foram pesados 2,34 g do catalisador selecionado (corresponde à massa do material para encher o leito) e foi colocado na célula de vidro. Após este passo, a bomba foi ligada de modo a preencher o sistema com a solução a tratar antes da adição do H_2O_2 . Com a bomba desligada e o sistema cheio, foram adicionados 40 mL de 5,5 M de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ de 0,0022 M) e, de seguida a bomba foi novamente ligada dando início ao ensaio.

A experiência teve a duração de, aproximadamente, 32 horas existindo um período noturno de 16 horas em que não foi possível fazer a monitorização. As amostras foram sempre retiradas do gobelé (exceto as iniciais) e a monitorização da concentração de VFX foi medida a cada 30 minutos enquanto a concentração de H_2O_2 foi monitorizada de 1 em 1 hora. O cobre lixiviado também foi monitorizado ao longo da reação recolhendo 10 mL para um tubo de Falcon a cada 4 horas.

No final do ensaio, o sistema foi esvaziado e os resíduos de PCI foram retirados da célula ficando a secar durante um dia à temperatura ambiente e depois foram guardados num recipiente caso fosse necessário analisar ou até reutilizar.

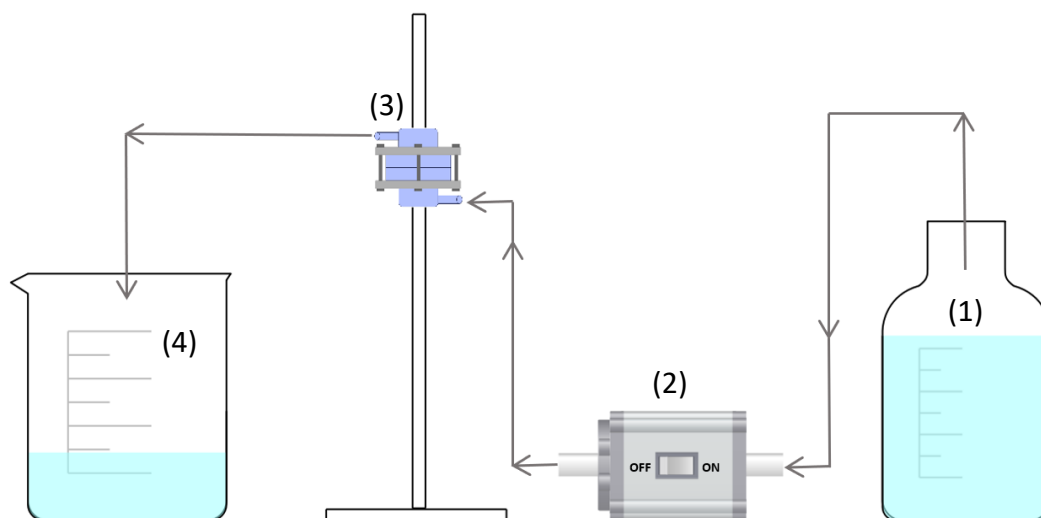


Figura 4- Representação esquemática do sistema utilizado nos ensaios em contínuo.

3.4. Métodos analíticos

3.4.1. Concentração de venlafaxina [VFX]

A concentração de VFX ao longo da reação foi monitorizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando um equipamento (Shimadzu Corporation) constituído por um amostrador automático (SIL-30AC), um desgaseificador (DGU-20A5), um forno (CTO-20AC), duas bombas (LC-30AD), um detetor de fluorescência (FD; RF-20AXS) e um controlador de sistema (CBM-20 A Lite) [35]. A coluna Kinetex™ 1,7 μm F5 100 Å (100 $\times$ 2,1 mm d.i.) de separação cromatográfica (Phenomenex, Inc.) foi acondicionada a 30 °C. Foi utilizada uma mistura de ácido fórmico a 0,1% (A) e metanol (B) como fase móvel com um caudal total de 0,25 ml min⁻¹, distribuída em 23% de B e 77% de A e correspondendo a um tempo total de análise de 5 min. O volume de injeção foi de 30 μL e os comprimentos de onda de excitação e emissão do FD foram de 230 nm e 300 nm, respetivamente. As amostras retiradas ao longo da reação foram colocadas em vials que continham 0,9 mL da solução e 0,1 mL de metanol de forma a garantir que a reação parava e a VFX não continuasse a degradar, isto é, que o valor de VFX lido pelo equipamento correspondesse ao valor no momento em que a amostra foi retirada. O cálculo da concentração é obtido através da curva de calibração em função da área determinada no equipamento, apresentada no Apêndice B2.

3.4.2. Concentração de peróxido de hidrogénio [H₂O₂]

O método colorimétrico foi utilizado para a determinação da concentração de H₂O₂ em solução durante as reações de CWPO [36]. Resumidamente, 300 µL da solução, 300 µL de H₂SO₄ (0,5 M) e 10 µL de TiSO₄ foram misturados numa cuvete de poliestireno e a absorvância lida num comprimento de onda de 405 nm utilizando um espectrómetro UV-vis (T60 UV-Visible Spectrophotometer, PG Instruments). O cálculo da concentração é obtido em função da absorvância (Abs) lida no equipamento através da curva de calibração do espectrofotómetro, apresentada no Apêndice B3.

3.4.3. Carbono orgânico total (COT)

O COT quantifica o carbono orgânico em solução, e é calculado pela diferença entre o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI). O teor de COT foi analisado num equipamento Shimadzu L-TOC, acoplado a um amostrador automático ASI-L. A leitura dos resultados foi executada pelo equipamento que forneceu os valores das concentrações.

3.4.4. Cobre lixiviado

O teor de metais lixiviados foi determinado utilizando um espectrómetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, *Thermo Scientific*, modelo iCAP 7000 Series). O procedimento teve em conta a preparação de soluções padrão que incluíssem uma gama de concentrações válida, permitindo a partir de uma curva de calibração a obtenção das concentrações de cobre (ver Apêndice B4).

3.4.5. pH

O pH foi medido com um medidor de pH. Nos casos em que foi necessário que o pH fosse ácido, foram adicionadas algumas gotas de HCl (0,5 M).

3.4.6. Carência química de oxigénio (CQO)

Para a obtenção da CQO, foram pipetados 2,5 mL de amostra para um tubo de digestão, adicionando de seguida 1,5 mL de solução de digestão e 3,5 mL de reagente de ácido sulfúrico. Paralelamente foi também analisado o ensaio em branco seguindo o mesmo procedimento, mas substituindo a amostra por água destilada. Os ensaios foram feitos em duplicado. Num bloco de aquecimento (Spectroquant NOVA60, MECK) à temperatura de 150 °C colocaram-se os tubos de digestão durante 2 horas. Após este período, as amostras foram arrefecidas lentamente à temperatura ambiente de modo a

não formar precipitado. A determinação da CQO é obtida através do consumo de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em que a leitura da amostra de branco indica a concentração inicial [37].

3.4.7. Carência bioquímica de oxigénio (CBO)

A CBO foi determinada ao longo de 5 dias, sendo mantida numa incubadora refrigeradora em agitação. Para isso foi preparada num frasco âmbar uma solução com 400 mL da amostra a analisar e com 0,4 mL de cada nutriente adicionado: solução A - 0,25 g de cloreto férrico hexa-hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) para 1 L com água destilada, solução B - 27,5 g de cloreto de cálcio anidro (CaCl_2) para 1 L com água destilada, solução C - 22,5 g de sulfato de magnésio hepta-hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) para 1 L com água destilada e solução D (tampão) - 8,5 g de fosfato de potássio monobásico (KH_2O_4), 33,4 g de fosfato dissódico hepta-hidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), 21,7 g de fosfato dipotássico (K_2HPO_4), e 1,7 g de cloreto de amónio ($\text{NH}_4 \text{Cl}$) para 1 L com água destilada. Após a preparação, é colocado um OxiTop que armazena os dados obtidos durante os 5 dias, [37].

3.4.8. Condutividade

A condutividade foi determinada com um medidor de condutividade elétrica Conductimeter GLP 31 (CRISON).

3.4.9. Turvação

A turvação da água foi medida com um turbidímetro (HI88703 – Turbidimeter, HANNA instruments).

3.4.10. Total de sólidos dissolvidos

O total de sólidos dissolvidos foi obtido através da filtração com uma bomba de vácuo. O filtro foi pesado inicialmente e depois colocado na bomba, a água a caracterizar foi adicionada e, com a bomba ligada, passou pelo filtro que foi depois colocado numa estufa a secar. Os sólidos que ficaram retidos podem ser quantificados a partir da subtração da massa do filtro após a secagem e a massa inicial do mesmo.

3.4.11. Cromatografia Iónica

A concentração das espécies foi determinada com um equipamento Metrohm 881 Compact IC Pro (Herisau, Suíça) de cromatografia iónica, que é composto por uma coluna, catiónica ou aniónica, Metrosep C4 (250 mm × 4,0 mm) e Metrosep A Supp 7 (250 mm × 4,0 mm), respetivamente [38]. Na coluna aniónica pode ser utilizado um

caudal máximo de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$, temperatura máxima de $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$, condutividade entre 1 e $2 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ e pressão máxima de 15 MPa , que correspondem as condições utilizadas neste trabalho. Para este procedimento são necessários 3 eluentes: A) $3,6 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$, B) $100 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e C) H_2O (UP). Já a determinação de cátions mono e bivalentes é executada a partir da coluna catiónica. As suas características, que correspondem às utilizadas neste caso, são um caudal máximo de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$, temperatura máxima de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, condutividade de $600 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ e pressão máxima de 20 MPa . Neste procedimento apenas é preparado um eluente com $1,7 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ e $0,7 \text{ mmol L}^{-1} \text{ C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$. As concentrações das espécies são obtidas através de curvas de calibração presentes no Apêndice B5.

4. Apresentação e discussão de resultados

As experiências em suspensão foram as primeiras a ser realizadas de modo a perceber o desempenho dos resíduos de PCI enquanto catalisador no processo. O interesse em realizar estes ensaios teve também o foco de verificar qual o tratamento térmico a adotar. Numa outra fase, após a seleção do melhor material, os novos ensaios ocorreram em contínuo e em diferentes matrizes aquosas para avaliar a eficiência do catalisador em águas reais.

Em todas as experiências mencionadas, várias amostras foram recolhidas e alguns parâmetros monitorizados: concentração de peróxido de hidrogénio, cobre lixiviado, carbono orgânico total e remoção da venlafaxina (percentagem de remoção e constante de degradação k' , min^{-1}). As secções seguintes apresentam os resultados obtidos para cada um destes parâmetros.

4.1. Ensaio em suspensão

4.1.1. Ensaio de verificação de eficiência do tratamento térmico

É importante perceber se existe a necessidade de sujeitar os resíduos de PCI a um tratamento térmico, principalmente porque a nível económico e energético a melhor opção seria utilizá-las na sua forma original. Por este motivo e de modo a perceber se o tratamento térmico é eficiente na remoção das impurezas presentes no resíduo, foram executados ensaios de 15 horas, em que tanto os resíduos de PCI originais como os submetidos a tratamento térmico, estiveram em contacto com água. O sobrenadante resultante destes ensaios foi então analisado quanto ao COT e metais (ICP), cujos resultados encontram-se nas Figuras 5 e 6, respetivamente. De modo a facilitar a nomenclatura dos materiais testados, foi escolhida a seguinte distinção:

- PCI original: PCI sem tratamento térmico;
- PCI 400 °C Ar: PCI tratadas termicamente a 400 °C com ar;
- PCI 400 °C N₂: PCI tratadas termicamente a 400 °C com azoto;
- PCI 500 °C N₂: PCI tratadas termicamente a 500 °C com azoto;
- PCI 800 °C Ar: PCI tratadas termicamente a 800 °C com ar;
- PCI 800 °C N₂: PCI tratadas termicamente a 800 °C com azoto.

Estudos anteriores realizados no grupo (LSRE-LCM) verificaram lixiviações de COT por parte dos resíduos originais de PCI, o que acabava por competir com a degradação pelo poluente-alvo. Assim, o tratamento térmico teve como objetivo principal promover a remoção da matéria orgânica no material que pudesse estar aderida ao PCI. Foram testadas diferentes temperaturas de tratamento, desde 400 a 800 °C, tanto sob atmosfera inerte como ar, para verificar quais as condições de tratamento que permitiam remover COT sem comprometer a atividade catalítica do material. Pela Figura 5 é possível verificar que, no caso das PCI sem tratamento, para as reações a pH livre e ácido o valor das concentrações de COT foram de 151,4 mg L⁻¹ e 189,2 mg L⁻¹, respetivamente. Os resultados obtidos demonstram que a libertação de COT é muito menor quando os resíduos de PCI são tratados a qualquer temperatura selecionada, caindo para gamas inferiores a 5 mg L⁻¹ que, devido às limitações do método na medição de concentrações baixas, podem não representar o valor exato. Estes resultados mostram que qualquer tratamento térmico permite a remoção de impurezas dos resíduos de PCI.

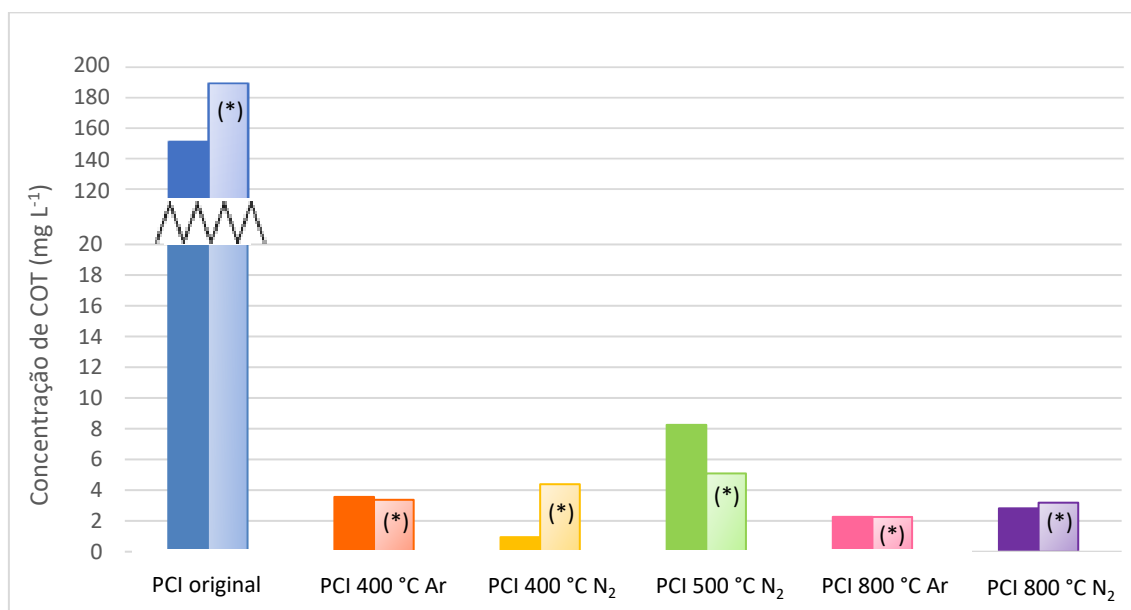


Figura 5- Carbono orgânico total (COT) libertado ao fim de 15 horas dos resíduos de PCI em contacto com água, em pH livre (~6,8) com barras escuras – (*) ou pH ácido quando indicado e com barras mais claras.

Relativamente ao cobre lixiviado (Figura 6), pode-se observar que os ensaios com pH ácido provocam uma lixiviação bastante maior do que com pH livre. De acordo com a literatura [39], a libertação de Cu aumenta com a diminuição do pH e deve-se à dissolução de minerais e à dessorção deste elemento das superfícies em que se encontra, como comprovam os resultados obtidos.

É possível verificar que, com o aumento da temperatura do tratamento térmico a partir de 400 °C, há uma diminuição da concentração de Cu lixiviado, mas só atinge

valores inferiores ao do original quando o PCI é tratado a 800 °C, sob atmosfera inerte. A hipótese que se levanta para justificar tal observação é a seguinte: nos PCIs originais, a presença de solvente orgânico poderá estar de certa forma a “proteger” o metal, minimizando a sua lixiviação. As temperaturas mais baixas de tratamento (400 e 500 °C), são suficientes para retirar este solvente, colocando assim o metal mais exposto, o que justifica o aumento da lixiviação em ambos os pH para essas temperaturas. Para temperaturas muito elevadas (800 °C), poderá ocorrer a formação de óxidos metálicos, formando uma camada superficial que inibe novamente a lixiviação do metal.

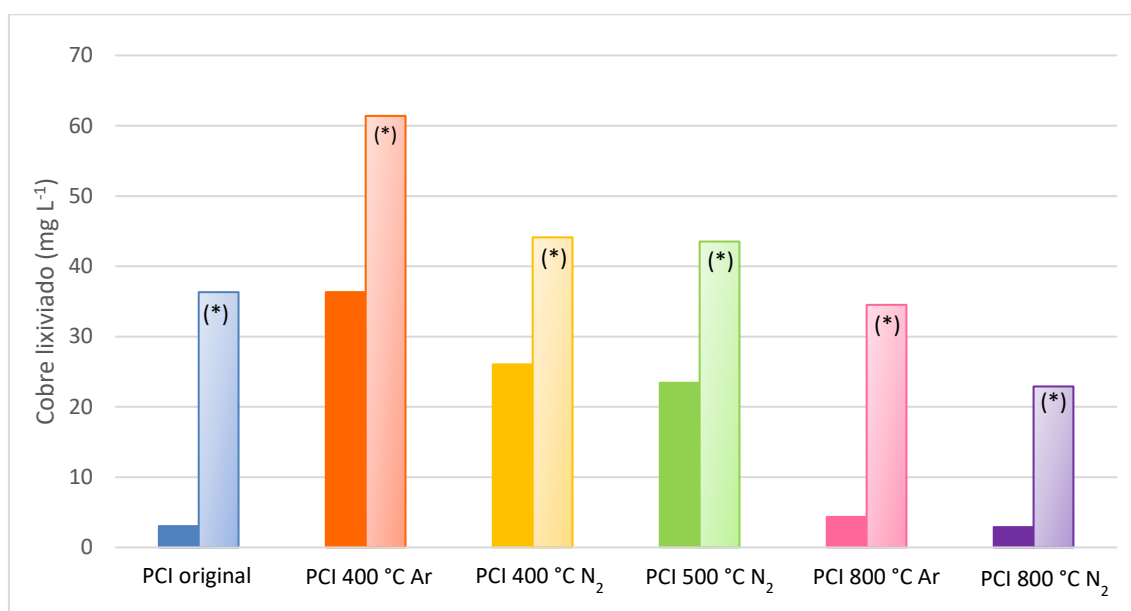


Figura 6- Concentração de cobre lixiviado ao fim de 15 horas dos resíduos de PCI em contacto com água, em pH livre (~6,8) com barras escuras – (*) ou pH ácido quando indicado e com barras mais claras.

De modo geral, estes ensaios provam a eficiência do tratamento térmico e a sua necessidade para evitar a libertação de COT, a qual foi pouco expressiva para todos os materiais tratados, indicando que o tratamento foi eficaz na remoção das impurezas. Considerando os materiais tratados termicamente, aumentando a temperatura do tratamento térmico, menos Cu é lixiviado, tanto em meio natural como em meio ácido, independentemente do gás utilizado no tratamento (N₂ ou ar).

4.1.2. Avaliação da atividade catalítica

4.1.2.1. Remoção de VFX

Os ensaios que pretendem analisar a eficiência do catalisador na degradação da VFX tiveram a duração de 60 minutos. A partir da análise por HPLC é possível obter as concentrações de VFX ao longo das experiências com os diferentes catalisadores utilizados, as percentagens de remoção são calculadas pela Equação (8):

$$\% \text{ Remoção} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (8)$$

A Figura 7 apresenta a comparação das % de remoção entre os resíduos de PCI originais e os tratados termicamente com ar. Na Figura 8 apresenta-se a mesma comparação, mas com os resíduos de PCI tratados com azoto. Todos os ensaios apresentados nessas figuras foram executados a pH ácido, e sugere-se que no futuro também sejam realizados a pH natural.

No capítulo anterior verificou-se a necessidade de tratamento térmico para evitar a libertação de COT, mas a degradação do poluente é inferior com os resíduos de PCI tratados com ar a 800 °C, do que com a utilização de resíduos originais de PCI. Portanto, a partir destes resultados, verifica-se que remoção de VFX é menor para os resíduos de PCI tratados à temperatura mais elevada, sendo a remoção final do resíduo original de 96%, do resíduo tratado a 400 °C de 83% e do tratado a 800 °C de 40%.

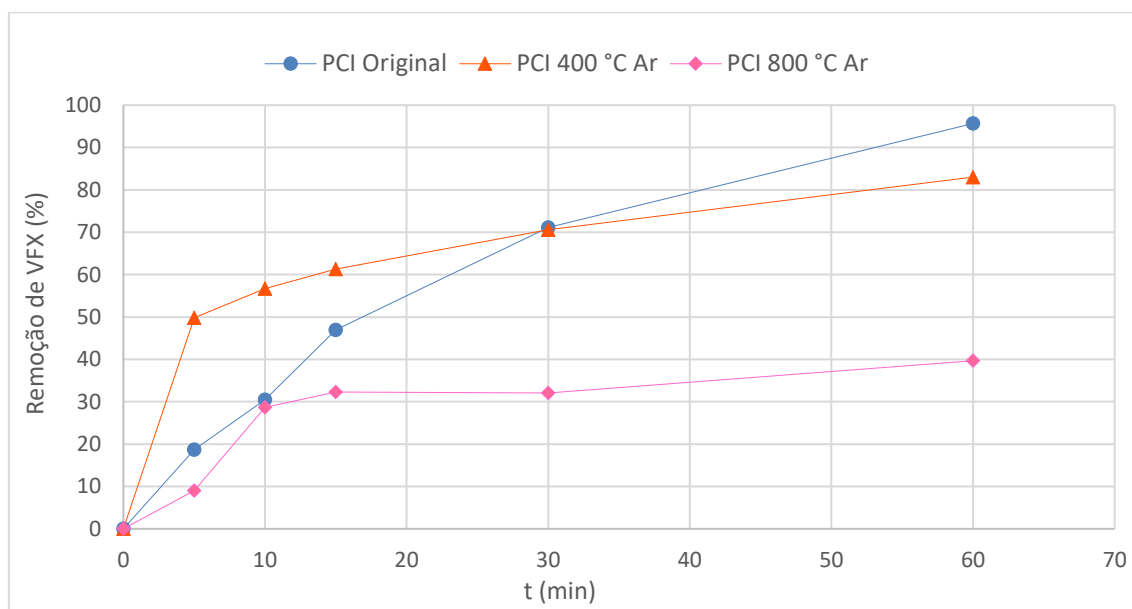


Figura 7- Remoção de VFX (%) para resíduos de PCI tratados com ar a diferentes temperaturas.

Com os resíduos de PCI tratados com azoto (Figura 8) observa-se uma degradação mais elevada do que os tratados com ar (Figura 7), o que pode ser justificado pelo facto do ar oxidar os metais, fazendo com que percam atividade

catalítica, [18]. Tal como no caso anterior, o material com pior desempenho após 60 minutos é o tratado à temperatura mais alta, 800 °C (83% de remoção), o que pode significar que as PCI perdem atividade catalítica a temperaturas muito elevadas. Dos restantes materiais, os resíduos de PCI tratados a 400 °C removeram 97% de VFX, mas o perfil não foi muito diferente do obtido com o material tratado a 800 °C, destacando-se os tratados a 500 °C com a maior percentagem de remoção de VFX, 99% em 60 min.

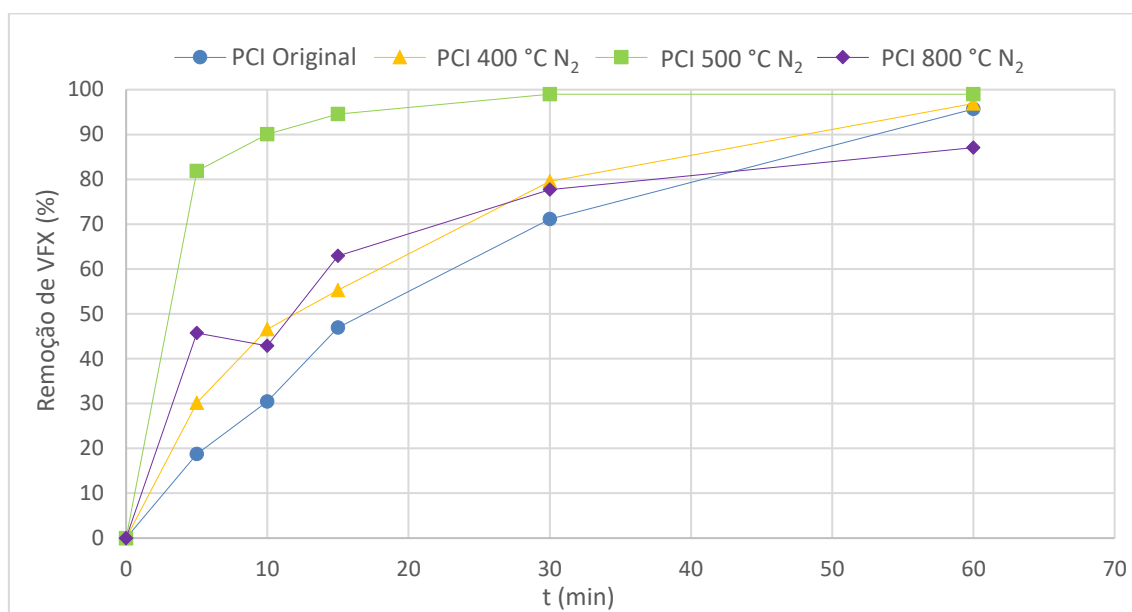


Figura 8- Remoção de VFX (%) para resíduos de PCI tratados com N₂ a diferentes temperaturas.

Os valores do consumo de H₂O₂ para o resíduo tratado com ar e azoto em comparação com o original são apresentados nas Figuras C1 e C2, respetivamente (ver Apêndice C). Durante as experiências em suspensão apenas foram retiradas 3 amostras de monitorização, por este motivo não são visíveis alterações significativas no consumo de H₂O₂. Ainda assim, verifica-se uma tendência de aumento do consumo ao longo das reações e que o consumo de H₂O₂ é mais elevado com os resíduos de PCI tratados do que com o original em ambos os casos. O H₂O₂ foi mais consumido pois houve maior formação de radicais (Equações 4 e 5), o que se refletiu, de modo geral, numa maior degradação da VFX. Na literatura verificou-se que o consumo de H₂O₂ traduz-se num aumento de HO[•] na solução [40] e verifica-se que quanto maior a concentração de HO[•], maior a remoção do poluente. Isto remete para uma correlação entre consumo de H₂O₂ e a remoção de poluente, visível também no presente trabalho.

4.1.2.2. Comparação entre os diferentes parâmetros utilizados para a escolha do catalisador

Tendo em conta o que foi referido no capítulo 4.1.2.1., foi necessário analisar os diversos parâmetros monitorizados para que fosse possível escolher o catalisador mais

promissor. Tendo em conta que ao fim de 60 min todos os catalisadores removeram uma quantidade significativa de VFX (principalmente na Figura 8), o que os permitirá diferenciar é a velocidade com que estes promovem a degradação, avaliado através da constante aparente de velocidade de reação de primeira ordem da VFX (k'). Para calcular esta constante, foi ajustado um modelo cinético de primeira ordem (ver apêndice D) aos resultados da degradação da VFX. Na Tabela 5 podem-se observar os resultados obtidos para esta constante k' e a concentração de cobre lixiviado para cada um dos materiais testados. Importante referir que alguns ensaios foram realizados em duplicado e obtiveram-se valores de k' iguais ou bastante próximos, comprovando a reprodutibilidade dos resultados nesses casos.

Neste trabalho pretende-se que a VFX seja removida o mais rapidamente possível, confirmando-se que o catalisador mais benéfico para esse fim são os resíduos de PCI tratados a 500 °C em azoto. Contudo, este material é o que leva a uma concentração de cobre superior na fase líquida.

Tabela 6- Resultados obtidos ao fim de 60 minutos para velocidade de remoção e Cu lixiviado, em pH 2,8.

Material	k' (min⁻¹)	Cu lixiviado (mg L⁻¹)
PCI original	0,049	19,03
PCI 400 °C Ar	0,035	19,17
PCI 400 °C N ₂	0,057	21,03
PCI 500 °C N ₂	0,170	23,04
PCI 800 °C Ar	0,011	6,39
PCI 800 °C N ₂	0,039	1,27

Portanto, para além da escolha do catalisador, é também necessário seleccionar o pH da reação. A Figura 9 apresenta os resultados obtidos da comparação entre os parâmetros referidos, a pH ácido (2,8) e pH livre (≈6,8), com o material seleccionado.

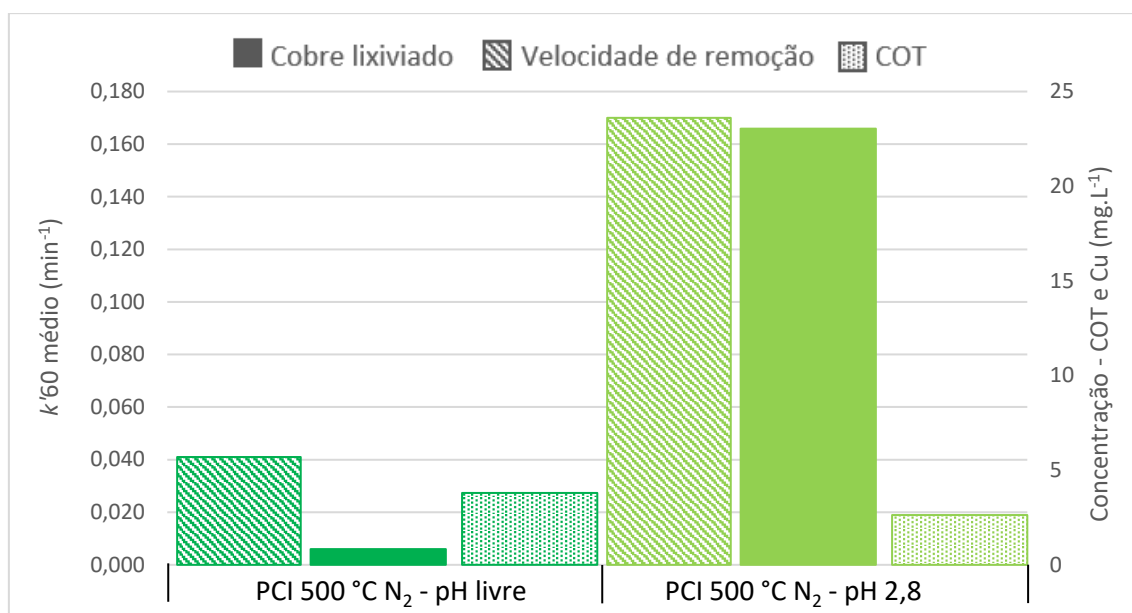


Figura 9- Resultados obtidos ao fim de 60 minutos para a constante aparente de velocidade de reação de primeira ordem (k'_{60} – valor médio de vários ensaios), COT e Cu lixiviado com PCB 500 °C em azoto (pH livre e 2,8).

Os resultados obtidos demonstram que, apesar da constante de degradação de VFX ser inferior, a reação com pH livre apresenta valores de lixiviação de Cu muito menores comparativamente aos da reação com pH ácido. Quanto ao COT verificam-se valores semelhantes para ambos os casos. Trabalhar a pH natural torna-se vantajoso, porque é mais seguro, ambientalmente mais amigável e evita etapas posteriores de neutralização do meio, resultando também em vantagens económicas. Desta forma, selecionou-se o catalisador PCI 500 N₂ em pH natural para prosseguir com os ensaios em contínuo e em matrizes reais. Considerando trabalhos existentes na literatura onde se tenham testado derivados de PCI como catalisadores de reações de fenton, estes resultados estão de acordo com o que foi descrito em [15, 18]. Estes trabalhos comprovam a escolha da temperatura e atmosfera de tratamento, assim como o pH selecionado.

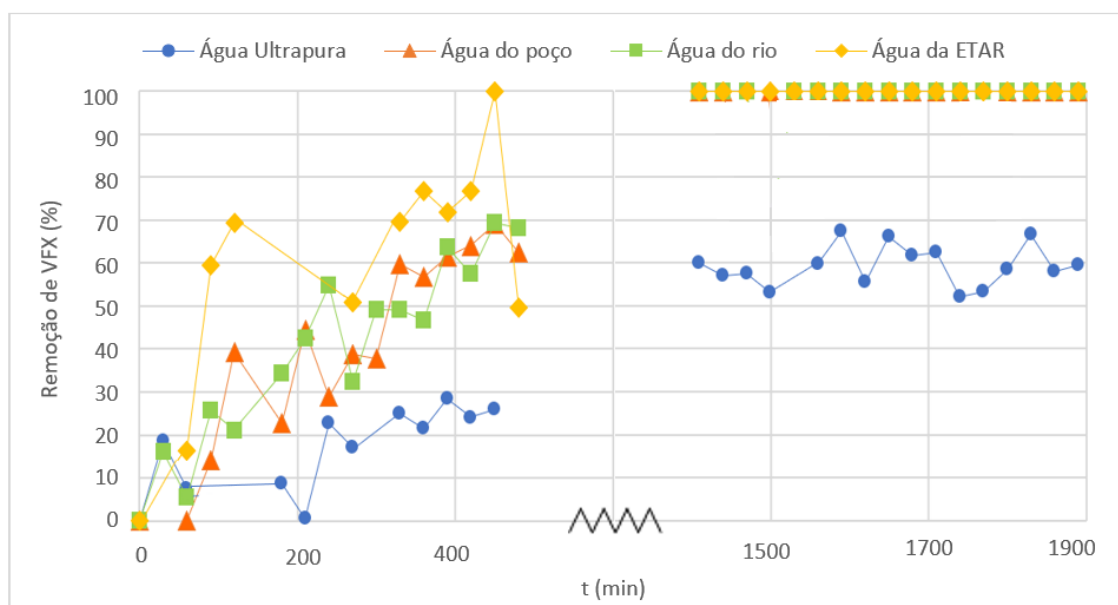
4.2. Ensaios em contínuo

Os ensaios foram realizados com o material e pH selecionados a partir dos resultados referidos no capítulo 4.1., testando a sua eficiência em água ultrapura e em 3 outras matrizes: água do poço, água do rio e água da ETAR.

4.2.1. Remoção de VFX

Os ensaios em contínuo tiveram a duração de aproximadamente 32 h, sendo que a monitorização das amostras não foi realizada durante a noite, num período de 16 h. Estes ensaios tiveram como objetivo compreender o comportamento dos resíduos

de PCI enquanto catalisador na remoção de VFX em condições mais próximas de um cenário real, assim como entender a influência da matriz aquosa neste tipo de reações. Estes ensaios foram realizados com uma concentração inferior de VFX à dos ensaios em descontínuo. Numa primeira fase, foi tratada uma solução de VFX em água ultrapura para verificar a eficiência de remoção, depois a mesma experiência foi realizada para as diferentes matrizes reais com a mesma concentração de poluente ($0,025 \text{ mg L}^{-1}$). A Figura 10 apresenta a evolução da degradação da VFX para as diferentes matrizes.



**Figura 10- Porcentagem de remoção de VFX para cada matriz em estudo. $[\text{VFX}]_0 = 0,025 \text{ mg/L}$;
 $\text{pH} \sim 6,8$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0022 \text{ M}$**

No primeiro dia de ensaio, em todos os casos, verifica-se alguma oscilação dos valores da VFX que pode ser resultado das oscilações do consumo de peróxido enquanto não se atinge o estado estacionário, ou a algumas oscilações no caudal, no entanto consegue-se visualizar uma tendência crescente de degradação de VFX. No segundo dia observa-se uma estabilização e resultados mais uniformes que representam o estado estacionário do sistema e, por isso, é neste ponto que se deve comparar a eficiência de remoção de VFX de cada reação. Desta forma verifica-se que o ensaio em água ultrapura degradou, em média, cerca de 60% de VFX enquanto as matrizes reais apresentam uma degradação de 100%, sugerindo que nessas matrizes existem espécies que podem potenciar a transformação do H_2O_2 em espécies reativas. Como trabalho futuro será necessário repetir os ensaios e verificar quais as espécies que podem ser responsáveis pela formação dessas espécies.

Relativamente ao consumo de H_2O_2 , os resultados são apresentados na Figura B3 do Apêndice B. Em todas as matrizes verifica-se uma oscilação nos valores ao longo

dos dois dias, que podem ser em parte explicados pela lixiviação de cobre ou outras impurezas. Ainda assim, o consumo de H_2O_2 foi mais elevado na água da ETAR e menor na água ultrapura, estando de acordo com os resultados anteriores. Quanto mais espécies e compostos presentes na água, maior consumo de H_2O_2 .

Foi realizado um ensaio em suspensão apenas com VFX nas matrizes aquosas (i.e., sem H_2O_2) para verificar se existe algum componente na água do poço, do rio e da ETAR que promova o desaparecimento do poluente-alvo. Com a execução destes ensaios verifica-se que não existe degradação significativa da VFX apenas na presença das matrizes e, por isso, a presença do H_2O_2 pode ser o motivo dos resultados obtidos. Ao adicionar H_2O_2 no tanque de alimentação que antecede a bomba peristáltica, poderá existir reação entre o oxidante e alguns constituintes da matriz (metais) que promovam a degradação da VFX, contribuindo assim para a degradação total do poluente. De facto, após constatar o melhor desempenho do sistema em águas reais, fez-se uma leitura da solução remanescente no frasco de alimentação para as 3 matrizes e constatou-se que já não se detetava VFX, o que corrobora a teoria que o H_2O_2 reage com algum constituinte das matrizes reais e promove a degradação da VFX antes mesmo de passar pelo leito catalítico. Não obstante, o sistema revelou-se eficiente na remoção do poluente também em água ultrapura, o que o torna atraente para a realização de mais estudos em contínuo e com matrizes reais.

4.2.2. COT e cobre lixiviado

A monitorização do COT e do Cu lixiviado é relevante para garantir que, ao tratar uma matriz aquosa, não há libertação de outros compostos que impactem negativamente o ambiente e a saúde. A monitorização destes parâmetros foi realizada de 4 em 4 horas e pode ser observada na Figura 11 para o COT e na Figura 12 para o Cu lixiviado.

Relativamente ao COT (Figura 11), pode-se observar que as concentrações são relativamente semelhantes (principalmente da água do poço e do rio), à exceção da água da ETAR, que no início da experiência tem um valor de 8 mg L^{-1} e que oscila durante a experiência entre 5 e 6 mg L^{-1} .

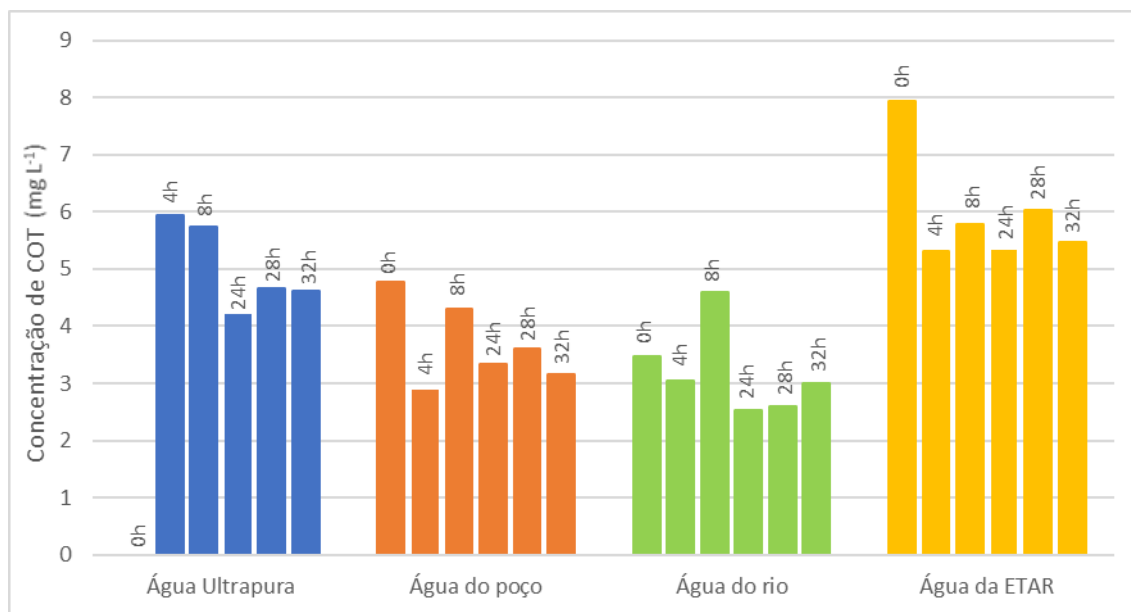


Figura 11- Concentração de COT para cada matriz em estudo. $[VFX]_0 = 0.025 \text{ mg/L}$; $\text{pH} \sim 6.8$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0022 \text{ M}$

No caso da lixiviação de cobre (Figura 12) observa-se novamente que as concentrações são bastante menores às obtidas nos ensaios em suspensão, verificando-se valores inferiores a $1,4 \text{ mg L}^{-1}$. É possível verificar também que, à exceção da água do rio, existe uma diminuição e uma estabilização da lixiviação durante o segundo dia de ensaios.

Durante a execução destes ensaios foi retirada uma amostra da solução inicial de VFX (0 h) e verificou-se que apenas não existe cobre em água ultrapura. Embora não tenham sido encontrados estudos que comprovem a presença de cobre em águas subterrâneas, tanto em água de ETAR como em água do rio já era esperado [41, 42]. Contudo, o facto de existir algum cobre nas 3 matrizes aquosas pode levar a que, com a adição de H_2O_2 , exista degradação da VFX na solução mãe antes de passar pelo catalisador do sistema.

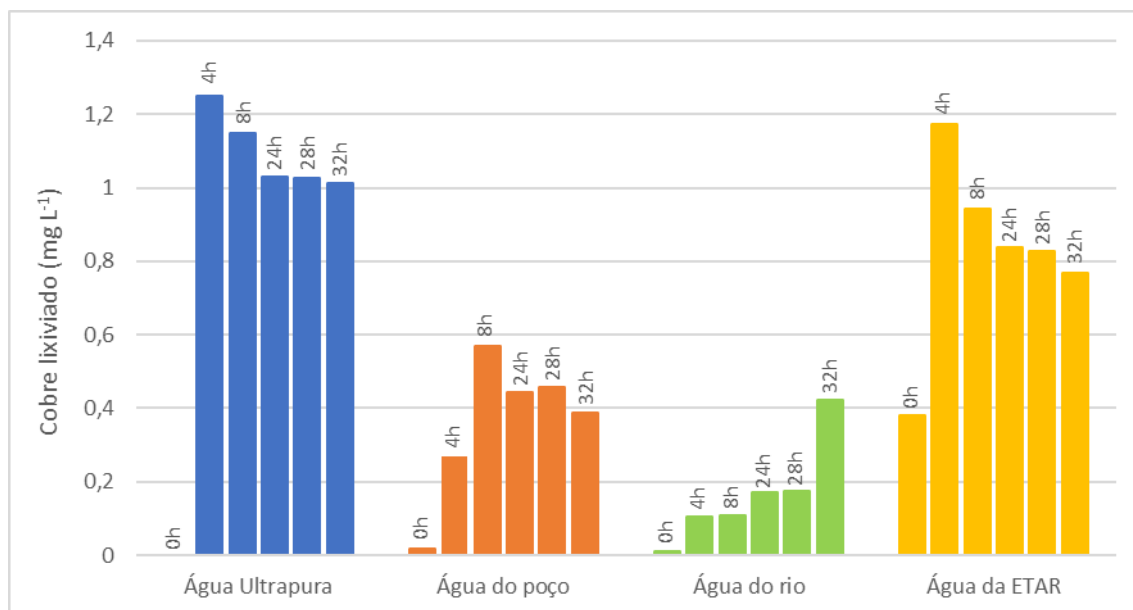


Figura 12- Lixiviação de cobre para cada matriz em estudo. $[VFX]_0 = 0.025 \text{ mg/L}$; $\text{pH} \sim 6.8$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0022 \text{ M}$.

Tendo em conta a legislação portuguesa [43], o Anexo I apresenta os valores máximos recomendados (VMR) e admissíveis (VMA) para cada parâmetro relativo à qualidade das águas doces superficiais destinadas à produção de água para consumo humano. Observando as 3 classes de águas superficiais, pode-se concluir que a água do rio cumpre o VMR de cobre da classe A3 ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$). Isto significa que, relativamente a este parâmetro, necessitaria de tratamento físico, químico de afinação e desinfecção. No caso da água do poço, verifica-se que deve comprimir os valores legislados para a classe A1 dos valores apresentados no Anexo I, $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ (VMR) e $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (VMA). Por este motivo verifica-se que ultrapassa os valores da legislação relativamente à emissão de cobre. O Anexo VI refere-se à qualidade da água para consumo e apresenta 2 VMR a serem cumpridos (para Cu), à saída das estações de tratamento ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) e após doze horas de permanência na rede de distribuição e no ponto em que é posta à disposição do consumidor ($3,0 \text{ mg L}^{-1}$). Apesar da água de ETAR cumprir o segundo VMR referido, não respeita o valor referente à qualidade da água para consumo humano à saída das estações de tratamento. Contudo o valor limite de emissão (VLE) de cobre na descarga de águas residuais é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, o que significa que, relativamente a este parâmetro, a água tem qualidade para ser descarregada.

5. Conclusões e perspectivas futuras

5.1. Conclusões

Este trabalho teve como base o aproveitamento do conteúdo metálico presente no resíduo de PCI (e em particular o cobre) após ser sujeito a uma etapa de recuperação de metais preciosos. Tal como foi referido, o cobre é identificado como a fração de metal mais abundante nas PCI, sendo assim reaproveitado neste trabalho para as reações de CWPO.

Relativamente às experiências preliminares (sem H_2O_2), o tratamento térmico do resíduo provou ser eficaz na remoção de substâncias/impurezas presentes no material, validado pela grande diminuição do carbono orgânico dos resíduos originais de PCI para os tratados termicamente. A determinação de cobre lixiviado demonstra concentrações mais baixas para os resíduos originais de PCI e tratados a 800 °C (ar e N_2), sendo mais elevada e semelhante para os restantes tratamentos. Para além disso, verificou-se que pH ácido é mais propício à libertação de cobre e de COT, sendo preferível a utilização de pH natural.

A remoção da VFX nos ensaios em suspensão foi eficaz, verificando-se que todos os materiais preparados, exceto os resíduos de PCI tratados a 800 °C com ar, degradaram o poluente ao fim de 60 min. Ainda assim, o material mais eficiente foi selecionado com base no melhor compromisso entre a maior constante cinética de degradação de VFX (k' , min^{-1}), menor libertação de COT e lixiviação de cobre, resultando na escolha do resíduo de PCI tratado a 500 °C em N_2 e testadas a pH livre.

Este material foi selecionado para os ensaios em contínuo, a, pH livre e em 4 matrizes de água diferentes. A VFX foi completamente removida nas 3 matrizes reais (poço, rio e ETAR) o que não era esperado pela remoção em água ultrapura ter sido, em média, apenas 60% e por poder existir competição com outras espécies presentes na água. Ensaios e análises adicionais revelaram que as matrizes reais já possuíam um certo teor de cobre que, em contacto com o H_2O_2 , poderá estar a promover o processo de degradação de VFX no frasco de alimentação do sistema em contínuo, para além de outras espécies que também podem estar presentes nessas matrizes.

Já no caso da lixiviação de cobre, observa-se que existe menos lixiviação nas reações com água do rio e do poço, verificando-se também que, de modo geral, começa a estabilizar ao fim das 32 horas. Não obstante, o valor de cobre lixiviado é inferior ao permitido em águas superficiais e superior em águas subterrâneas e de ETAR.

Desta forma, este estudo permitiu avaliar a atividade catalítica de um resíduo e potencializar o seu uso em reações de CWPO para tratamento avançado de águas. Com o mesmo, abrem-se novas oportunidades de reciclagem deste tipo de resíduos, contribuindo assim para uma economia circular ao mesmo que se respondem a importantes questões ambientais. Contudo, estudos adicionais são necessários.

5.2. Perspetivas futuras

Alguns trabalhos futuros sugeridos:

- Efetuar vários ensaios em triplicado para verificar reprodutibilidade de resultados;
- Realizar ensaios com diferentes concentrações de H_2O_2 para descobrir qual a concentração ótima;
- Reutilizar o material várias vezes para comprovar a sua estabilidade;
- Explorar o potencial dos resíduos de PCI como catalisador em outros processos avançados de oxidação;
- Testar a eficiência do catalisador na remoção de outros poluentes;
- Realizar estudos de ACV para comparar o desempenho ambiental, por exemplo de materiais preparados com diferentes atmosferas.

6. Avaliação do trabalho realizado

6.1. Objetivos realizados

Os objetivos descritos no capítulo 1.6. foram realizados na totalidade e com resultados bastante promissores:

- Nos ensaios em suspensão, verificou-se que todos os resíduos de PCI foram eficientes na remoção de VFX.
- A partir da análise do COT libertado, verificou-se que o tratamento térmico é eficaz na remoção de impurezas.
- Após vários ensaios com diversos catalisadores, conclui-se que o tratamento a 500 °C em azoto e a utilização de pH livre resultam nas características do material mais promissoras.
- Os ensaios em contínuo, apesar de deverem ser repetidos e de dever ser realizado um estudo mais aprofundado, mostraram resultados bastante positivos na remoção do poluente com a utilização do catalisador selecionado.

6.2. Outros trabalhos realizados

Durante a realização deste trabalho foram executados alguns ensaios em recirculação depois de testar os materiais em suspensão e antes de avançar para os ensaios em contínuo. Esses ensaios foram realizados nas mesmas condições que os feitos em suspensão mas utilizando o mesmo sistema dos ensaios em contínuo. Verificou-se que o sistema funcionou na degradação da VFX, mas como não se testaram todas os materiais preparados e as conclusões e os resultados obtidos não foram relevantes, não foram apresentados neste documento. Foi também elaborado um poster apresentado no congresso DCE sobre a parte inicial deste trabalho, i.e., a preparação e escolha dos catalisadores resultantes de resíduos de PCI.

6.3. Apreciação final

A realização deste trabalho permitiu a aprendizagem sobre um tema extremamente interessante. As descobertas da aplicabilidade de materiais que, à partida, não teriam mais uso e da relevância do mundo da investigação científica na qualidade de vida da sociedade aumentaram a perceção da importância de evoluir e procurar soluções sustentáveis não só nas diversas áreas de trabalho como também em ambiente doméstico.

7. Referências

1. Li, W., Hai, X., Han, L., Mao, J., Tian, M., 2020. "Does urbanization intensify regional water scarcity? Evidence and implications from a megaregion of China", *Journal of Cleaner Production*, Volume 244, 118592, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118592>
2. Wang, Y., Wen, S., Peng, B., Luo, X., Liu, X., Yang, T., Wang, B., Zhang, Q., 2023. "Cyclodextrin-based pervaporation membranes for low-temperature seawater desalination", *Journal of Membrane Science*, Volume 675, 121527, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121527>
3. Pablos, C., Marugán, J., Grieken, R., Serrano, E., 2013. "Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H₂O₂, UV-A/TiO₂ and UV-A/TiO₂/H₂O₂", *Water Research*, Volume 47, Issue 3, Pages 1237-1245, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.041>
4. Liu, J., Zhao, D., 2020. "Three-dimensional water scarcity assessment by considering water quantity, water quality, and environmental flow requirements: Review and prospect", *Chinese Science Bulletin*, Volume 65, Issue 36, Pages 4251-4261, <https://doi.org/10.1360/TB-2020-0918>
5. Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M., Blanco, J., Gernjak, W., 2009. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", *Catalysis Today*, Volume 147, Issue 1, Pages 1-59, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
6. Morris, J., Georgiou, I., Guenther, E., Caucci, S., 2021. "Barriers in Implementation of Wastewater Reuse: Identifying the Way Forward in Closing the Loop", *Circular Economy and Sustainability*, Pages 413-433, <https://doi.org/10.1007/s43615-021-00018-z>
7. Santos, A., Alvarenga, P., Gando-Ferreira, L., Quina, M., 2023. "Urban Wastewater as a Source of Reclaimed Water for Irrigation: Barriers and Future Possibilities", *Environments*, <https://doi.org/10.3390/environments10020017>
8. Hussain, S., Aneggi, E., Trovarelli, A., Goi, D., 2021. "Heterogeneous Fenton-like oxidation of ibuprofen over zirconia-supported iron and copper catalysts: effect of process variables", *Journal of Water Process Engineering*, 102343, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102343>
9. Krzemińska, D., Neczaj, E., Borowski, G., 2015. "Advanced oxidation processes for food industrial wastewater decontamination", *Journal of Ecological Engineering*, Volume 16, Issue 2, Pages 61-71, <https://doi.org/10.12911/22998993/1858>

10. Fioreze, M., Santos, E., Schmachtenberg, N., 2014. "Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental", *Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET*, Volume 18, Pages 79-91, <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010662>
11. Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S., Poullos, I., Mantzavinos, D., 2008. "Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Volume 83, Issue 6, Pages 769-776, <https://doi.org/10.1002/jctb.1873>
12. Graça, C., Maniero, M., Andrade, L., Guimarães, J., Teixeira, A., 2019. "Evaluation of amicarbazone toxicity removal through degradation processes based on hydroxyl and sulfate radicals", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 54:11, 1126-1143, <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1643693>
13. Lumbaque, E., Caordoso, R., Dallegre, A., Santos, L., Ibáñez, M., Hernández, F., Sirtori, C., 2018. "Pharmaceutical removal from different water matrixes by Fenton process at near-neutral pH: Doehlert design and transformation products identification by UHPLC-QTOF MS using a purpose-built database", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Pages 3951-3961, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.051>
14. Sajid Hussain, Eleonora Aneggi, Alessandro Trovarelli, Daniele Goi, Removal of Organics from Landfill Leachate by Heterogeneous Fenton-like Oxidation over Copper-Based Catalyst, *Catalysts*, 2022, 12(3), 338, <https://doi.org/10.3390/catal12030338>.
15. Wang, C-H., Jiang, X-Y., Huang, R., Cao, Y-J., Xu, J., Han, Y-F., 2018. "Copper/carbon composites from waste printed circuit boards as catalysts for Fenton-like degradation of Acid Orange 7 enhanced by ultrasound", *AIChE Journal*, 65(4): 1234-1244, <https://doi.org/10.1002/aic.16519>.
16. Qitong, W., 2022. "Wastewater Treatment by Enhanced H₂O₂ - Based Advanced Oxidation Process (AOP) Methods: A Review", *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 2152, 012011, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2152/1/012011>
17. Sun, Y., Tian, P., Ding, D., Yang, Z., Wang, W., Xin, H., Xu, J., Han, Y., 2019. "Revealing the active species of Cu-based catalysts for heterogeneous Fenton Reaction", *Applied Catalysis B: Environmental*, 258, 117985, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117985>
18. Rahman, K. O., Aziz, K.H.H., 2022. "Utilizing scrap printed circuit boards to fabricate efficient Fenton-like catalysts for the removal of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen from water", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 109015, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109015>.

19. Jiang, H., Zahmatkesh, S., Yang, J., Wang, H., Wang, C., 2023. "Ultrasound-enhanced catalytic degradation of simulated dye wastewater using waste printed circuit boards: catalytic performance and artificial neuron network-based simulation", *Environ Monit Assess*, <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10744-y>
20. Li, N., Lu, X., Zhang, S., 2014. "A novel reuse method for waste printed circuit boards as catalyst for wastewater bearing pyridine degradation", *Chemical Engineering Journal*, 257, 253-261, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.043>
21. Sousa, J.C.G., Barbosa, M.O., Ribeiro, A.R.L., Ratola, N., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2020. "Distribution of micropollutants in estuarine and sea water along the Portuguese coast", *Marine Pollution Bulletin*, 154, 111120, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111120>.
22. Fent, K., 2008. "Effects of Pharmaceuticals on Aquatic Organisms", Kümmerer, K. (eds) *Pharmaceuticals in the Environment*, Capítulo 12, 175-197 https://doi.org/10.1007/978-3-540-74664-5_12
23. Benítez-Rico, A., Pérez-Martínez, A., Muñoz-López, B., 2023. "Medical Household Waste as a Potential Environmental Hazard: An Ecological and Epidemiological Approach", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Volume 20, Issue 7, <https://doi.org/10.3390/ijerph20075366>
24. Lima, D., Silva, C., Otero, M., 2018. "Dispersive liquid-liquid microextraction for the quantification of venlafaxine in environmental waters", *Journal of Environmental Management*, 217, 71-77, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.060>
25. Valenzuela, L., Pedrosa, M., Bahamonde, A., Rosal, R., Torres-Pinto, A., Silva, C., Faria, J., Silva, A., 2023. "Carbon nitride – PVDF photocatalytic membranes for visible-light degradation of venlafaxine as emerging water micropollutant", *Catalysis Today*, Volume 418, 114042, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114042>
26. Chechinell, M., Guidolin, T., Tasca, A., Montedo, O., Arcaro, S., 2022. "Coal mining pyritic waste in Fenton-like processes: Raw and purified catalysts in Reactive Blue 21 dye discoloration", *Science of the Total Environment*, 807, 150823, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150823>
27. Martins, A., Teixeira, L., Fonseca, F., Yokoyama, L., 2016. "Evaluation of the mercaptobenzothiazole degradation by combined adsorption process and Fenton reaction using iron mining residue" *Environmental Technology*, 38:16, 2032-2039, <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1244571>
28. Chen, S., Long, F., Gao, G., Belver, C., Li, Z., Li, Z., Guan, J., Guo, Y., Bedia, J., 2022. "Zero-valent iron-copper bimetallic catalyst supported on graphite from spent lithium-ion battery anodes and mill scale waste for the degradation of 4-chlorophenol

- in aqueous phase”, *Separation and Purification Technology*, 286, 120466, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120466>
29. Gao, G., Li, Z., Chen, S., Belver, C., Lin, D., Li, Z., Guan, J., Guo, Y., Bedia, J., 2023. “Synthesis of zero-valent iron supported with graphite and plastic based carbon from recycling spent lithium ion batteries and its reaction mechanism with 4-chlorophenol in water”, *Journal of Environmental Management*, 325, 116490, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116490>
30. Martins, T., Falconi, I., Pavoski, G., Moraes, V., Baltazar, M., Espinosa, D., 2021. “Green synthesis, characterization, and application of copper nanoparticles obtained from printed circuit boards to degrade mining surfactant by Fenton process”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106576, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106576>
31. Ribeiro, J., Sarinho, L., Neves, M., Nunes, M., 2022. “Valorisation of residual iron dust as Fenton catalyst for pulp and paper wastewater treatment”, *Environmental Pollution*, 310, 119850, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119850>
32. Sousa, P.M.S., Martelo, L.M., Marques, A.T., Bastos, M.M.S.M., Soares, H.M.V.M., 2022. “A closed and zero-waste loop strategy to recycle the main raw materials (gold, copper and fiber glass layers) constitutive of waste printed circuit boards”, *Chemical Engineering Journal*, 134604, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134604>.
33. National Center for Biotechnology Information. “PubChem Compound Summary for CID 5656, Venlafaxine” *PubChem*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Venlafaxine>. Accessed 18 June, 2023.
34. National Center for Biotechnology Information. “PubChem Compound Summary for CID 784, Hydrogen Peroxide” *PubChem*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydrogen-Peroxide>. Acedido a 18 junho, 2023.
35. Vieira, O., Ribeiro, R., Pedrosa, M., Ribeiro, A., Silva, A., 2020. “Nitrogen-doped reduced graphene oxide – PVDF nanocomposite membrane for persulfate activation and degradation of water organic micropollutants”, *Chemical Engineering Journal*, Volume 402, 126117, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126117>
36. G. Eisenberg, 1943. “Colorimetric determination of hydrogen peroxide”, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, Pages 327-328. <https://doi.org/10.1021/i560117a011>
37. Baird, R., Bridgewater, L., 2017. “Standard methods for the examination of water and wastewater”, 23rd Editions, Washington, D.C., American Public Health Association.
38. Santos, S., Restivo, J., Orge, C., Pereira, M., Soares, O., 2020. “Nitrate Catalytic Reduction over Bimetallic Catalysts: Catalyst Optimization”, *Journal of Carbon Research*, Volume 6, Issue 4, <https://doi.org/10.3390/c6040078>

39. Cappuyns, V., Alian, V., Vassilieva, E., Swennwn, R., 2013. "pH Dependent Leaching Behavior of Zn, Cd, Pb, Cu and As from Mining Wastes and Slags: Kinetics and Mineralogical Control", *Waste Biomass Valor*, <https://doi.org/10.1007/s12649-013-9274-3>
40. Zhu, Y., Xie, Q., Zhu, R., Lv, Y., Xi, Y., Zhu, J., Fan, J., 2022. "Hydrothermal carbons/ferrihydrite heterogeneous Fenton catalysts with low H₂O₂ consumption and the effect of graphitization degrees", *Chemosphere*, Volume 287, Parte 1, 131933, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131933>.
41. Aryantu, N., Nafiunisa, A., Giraldi, V., Buchori, L., 2023. "Separation of organic compounds and metal ions by micellar-enhanced ultrafiltration using plant-based natural surfactant (saponin)", *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, Volume 8, 100367, <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100367>
42. Ke, Z., Qian, W., Shifeng, Q., Fengxiang, L., 2023. "Spatial and temporal distribution characteristics of antibiotics and heavy metals in the Yitong River basin and ecological risk assessment", *Scientific Reports*, Volume 13, Issue 1, 20452322, <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31471-5>
43. Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de agosto do Ministério do Ambiente. Diário da República: I série – A (1998). <https://dre.tretas.org/dre/94857/decreto-lei-236-98-de-1-de-agosto>, Acedido a 18 junho, 2023.

Apêndice A - Análise termogravimétrica

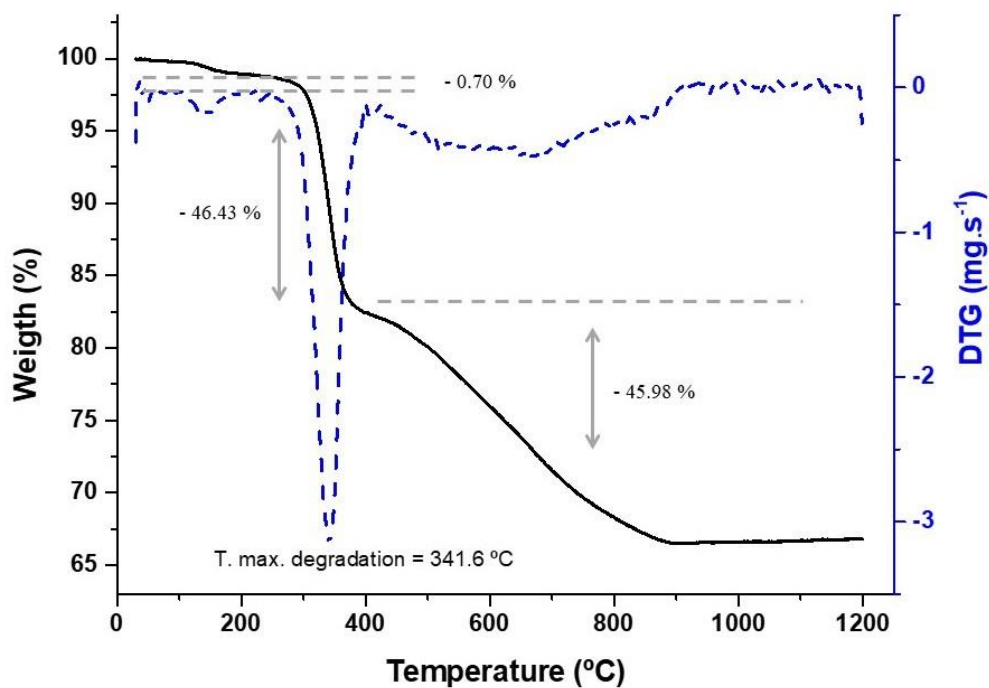


Figura A 1- Análise termogravimétrica do resíduo de PCI.

Apêndice B - Curvas de calibração

B.1 Curva de calibração da bomba

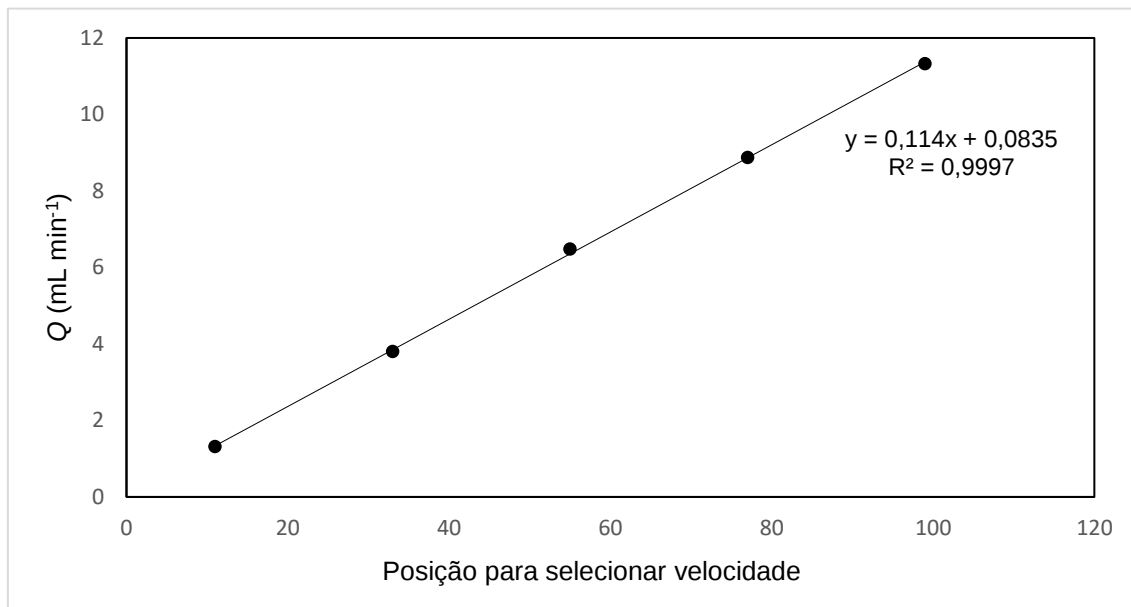


Figura B 1- Curva de calibração da bomba.

B.2 Curva de calibração da Concentração de VFX

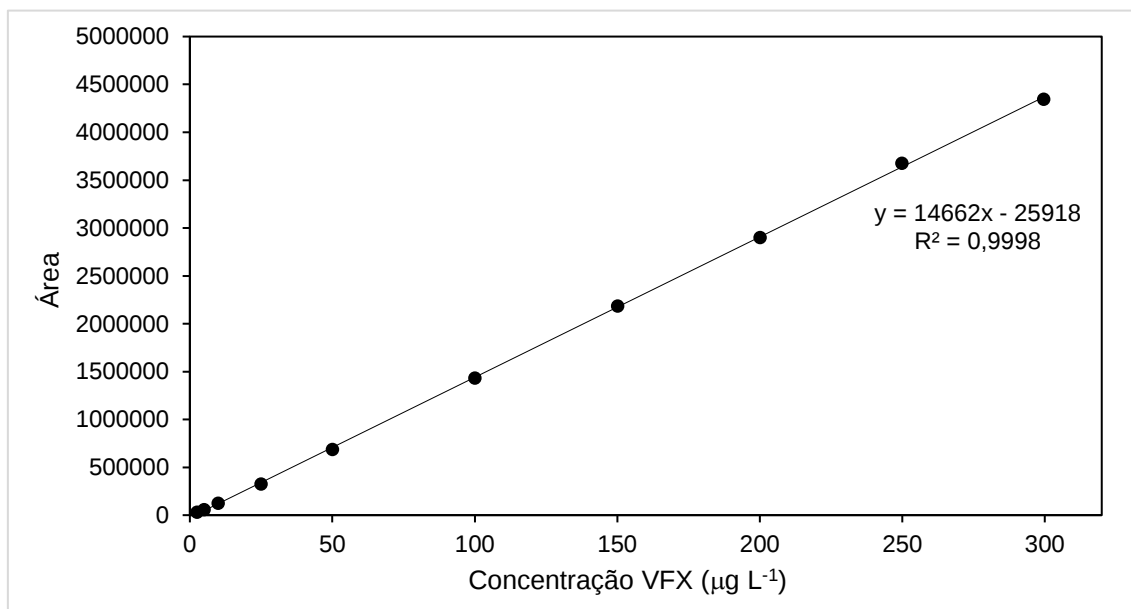


Figura B 2- Curva de calibração da concentração de VFX.

B.3 Curva de calibração do H₂O₂

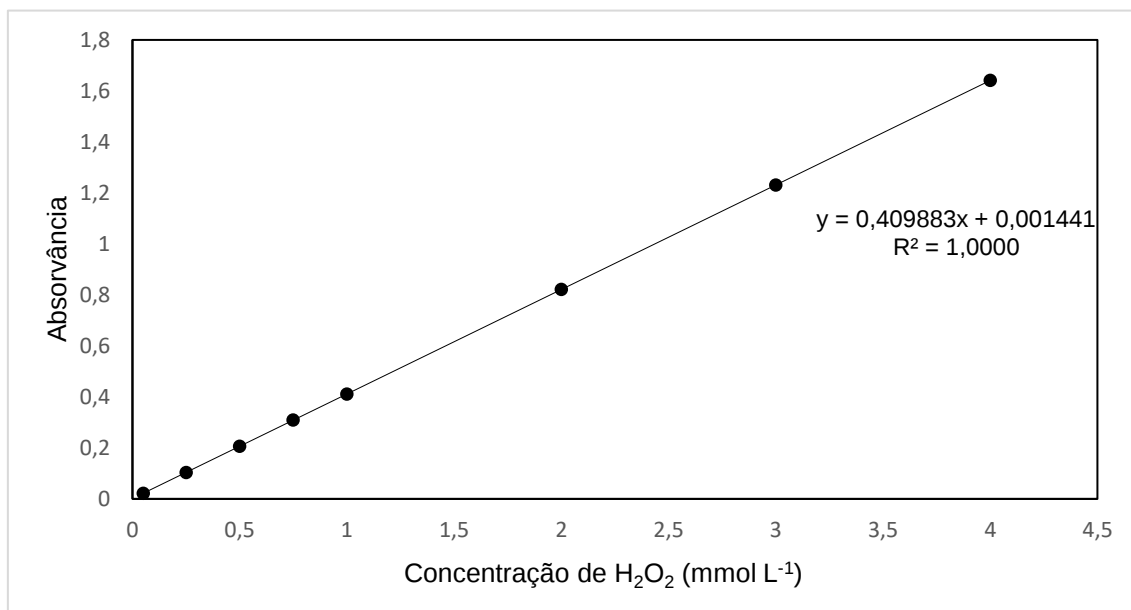


Figura B 3- Curva de calibração da concentração de H₂O₂.

B.4 Curvas de calibração do cobre

Para cada ensaio foi realizada uma curva de calibração diferente pelo facto de estes resultados serem obtidos a partir dos padrões utilizados. Como para cada análise é necessária a leitura dos padrões, cada um dos ensaios tem a sua própria curva de calibração.

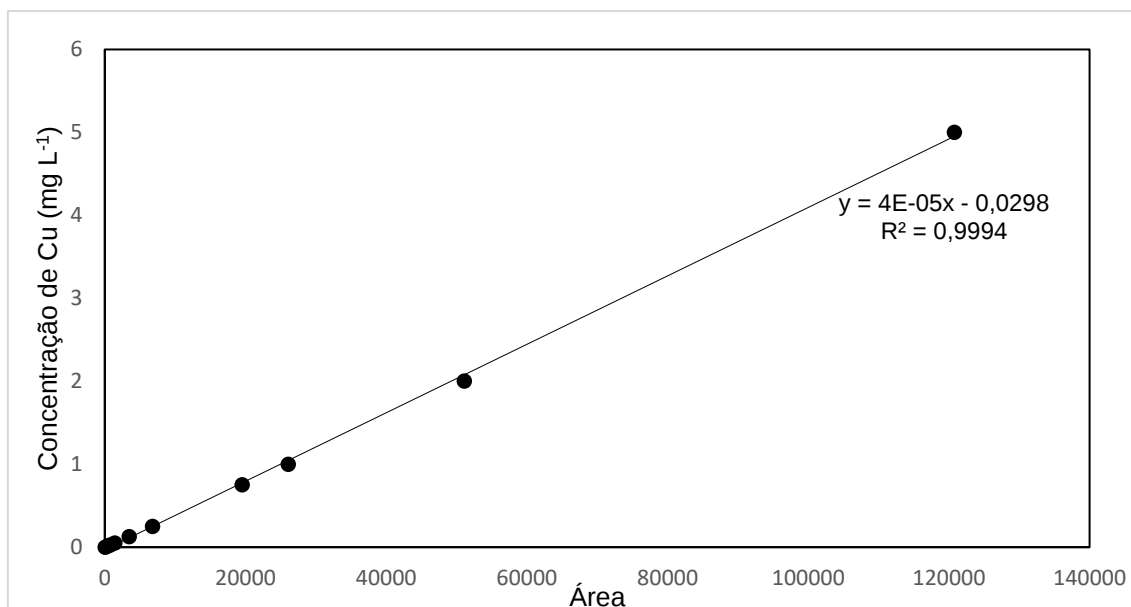


Figura B 4. 1- Curva de calibração da concentração de cobre para os ensaios em suspensão de 60 minutos.

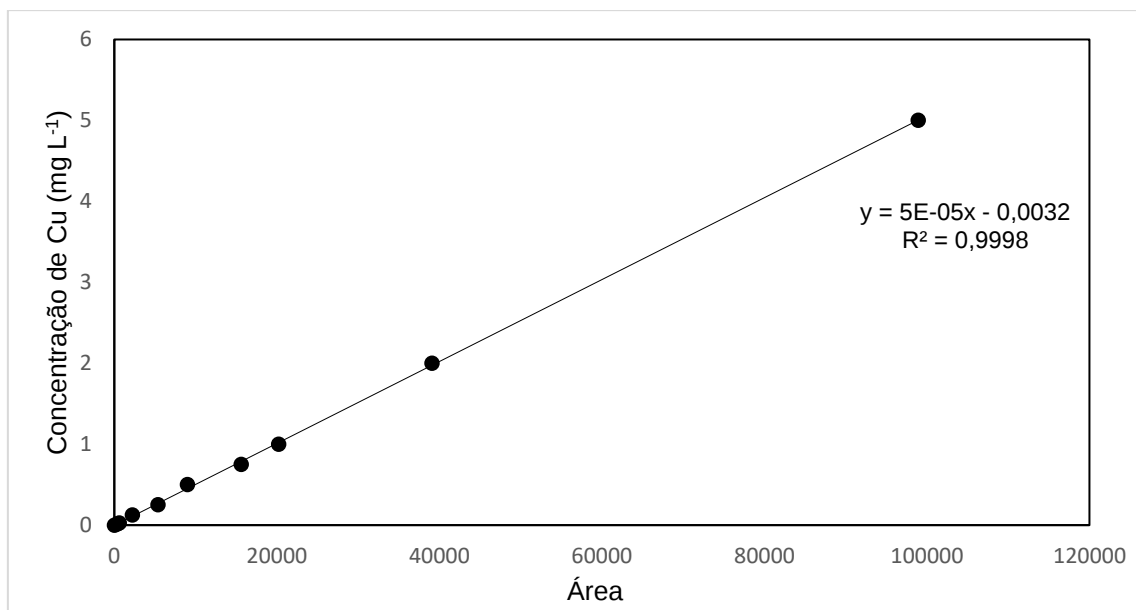


Figura B 4. 2- Curva de calibração da concentração de cobre para os ensaios em suspensão de 15 horas.

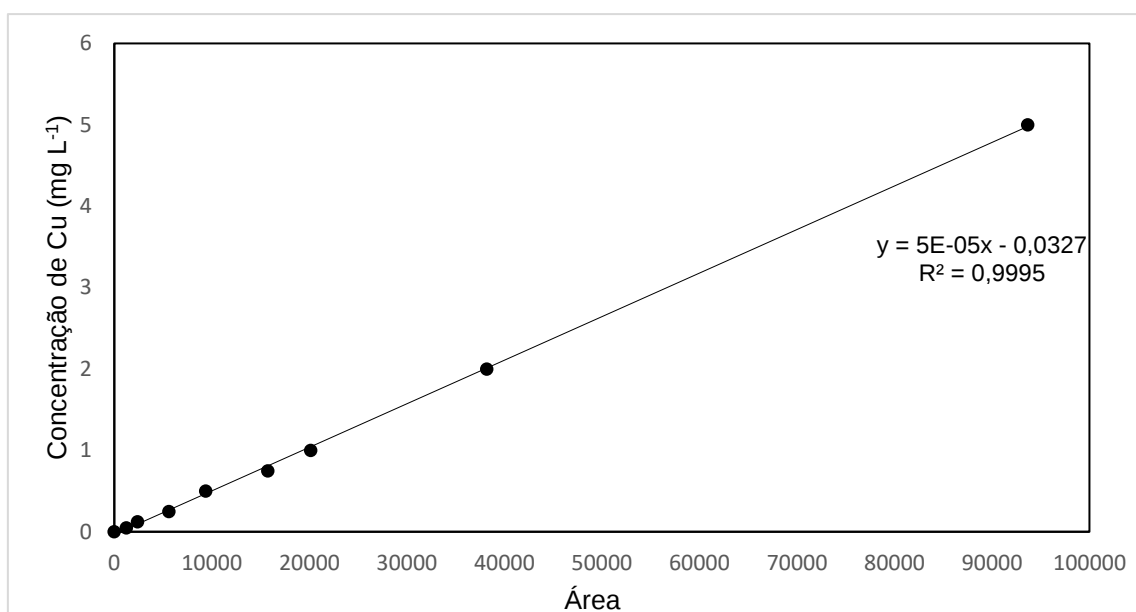


Figura B 4. 3- Curva de calibração da concentração de cobre para os ensaios em contínuo.

B.5 Curvas de calibração do IC

B.5.1. Coluna aniônica

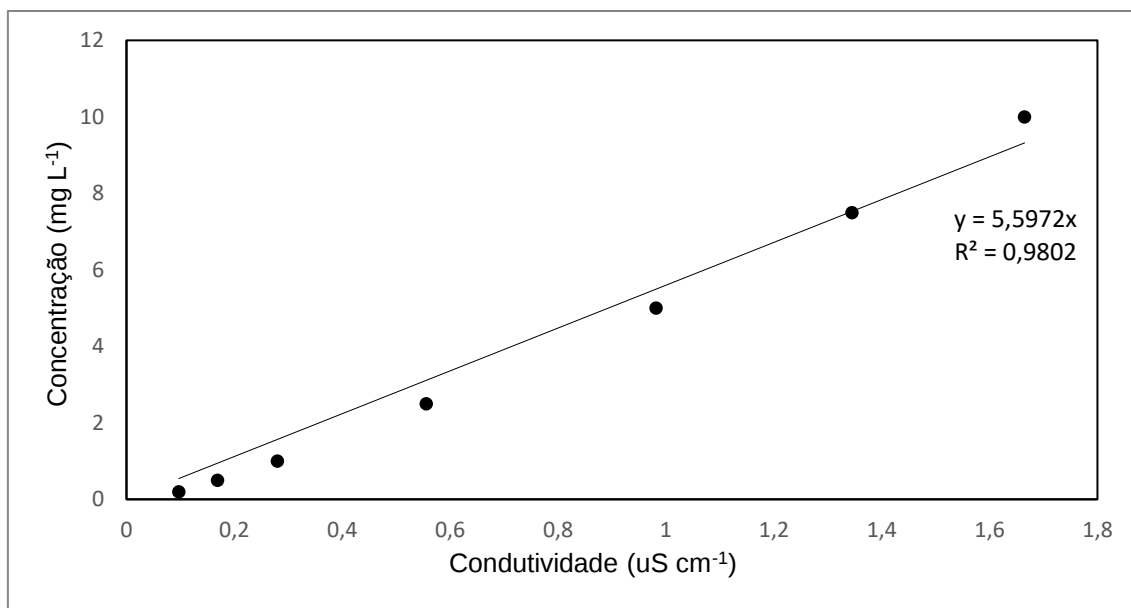


Figura B 5. 1- Curva de calibração da concentração de acetato (CH_3COO^-).

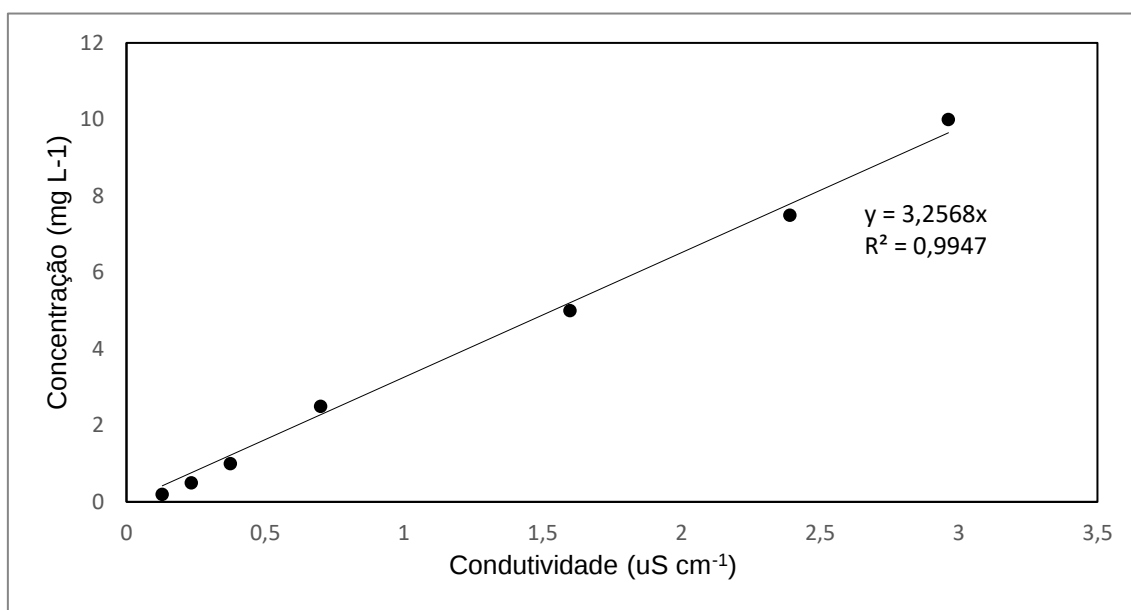


Figura B 5. 2- Curva de calibração da concentração de formato (CHOO^-).

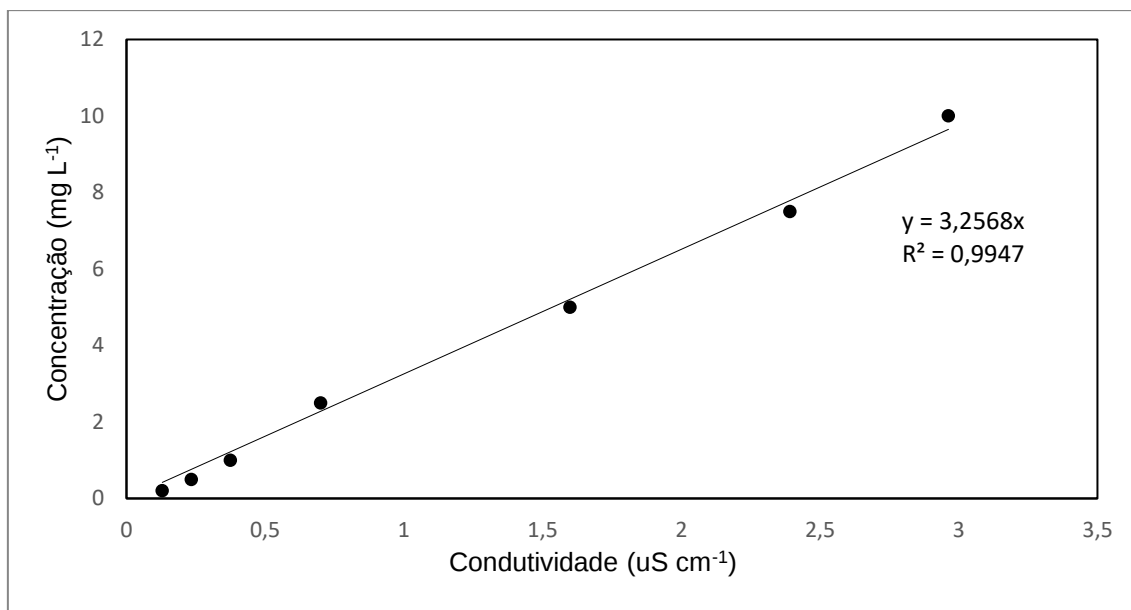


Figura B 5. 3- Curva de calibração da concentração de cloro (Cl^-).

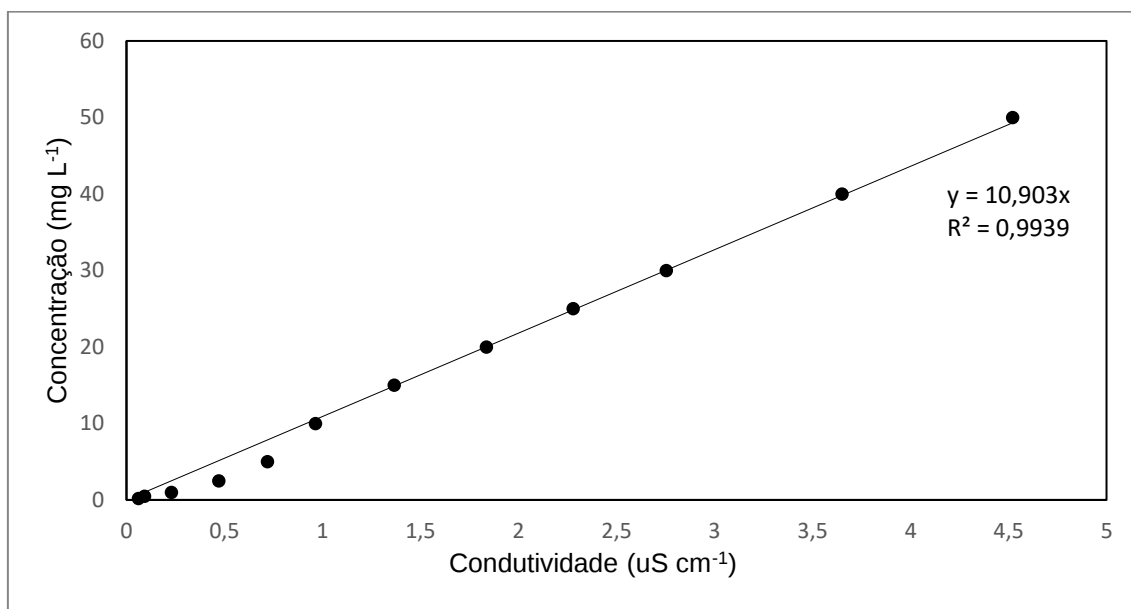


Figura B 5. 4- Curva de calibração da concentração de nitrito (NO_2^-).

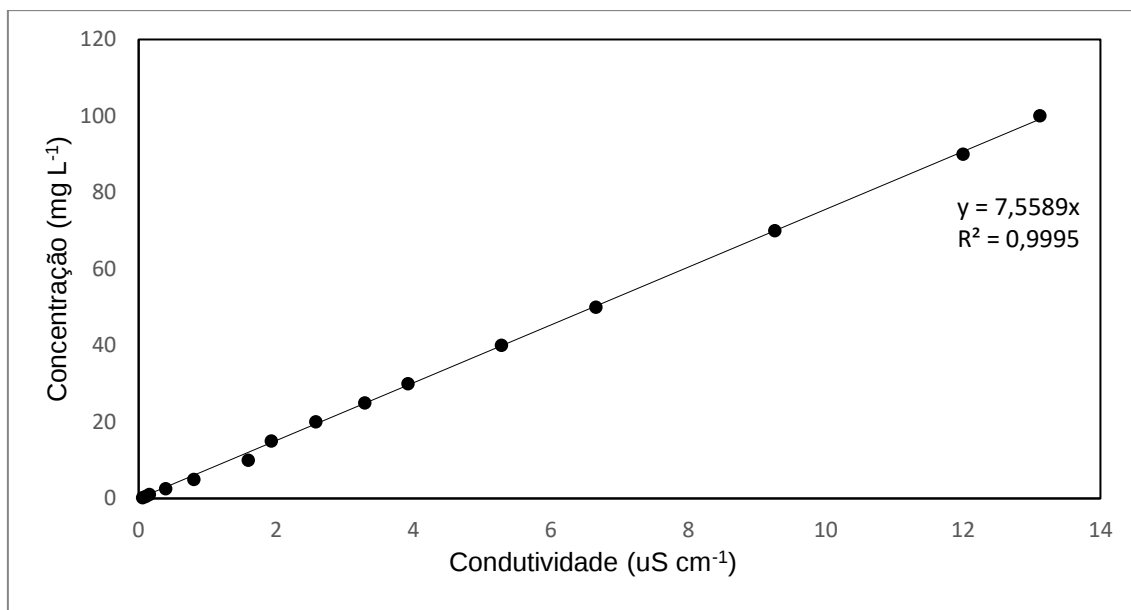


Figura B 5. 5- Curva de calibração da concentração de nitrato (NO_3^-).

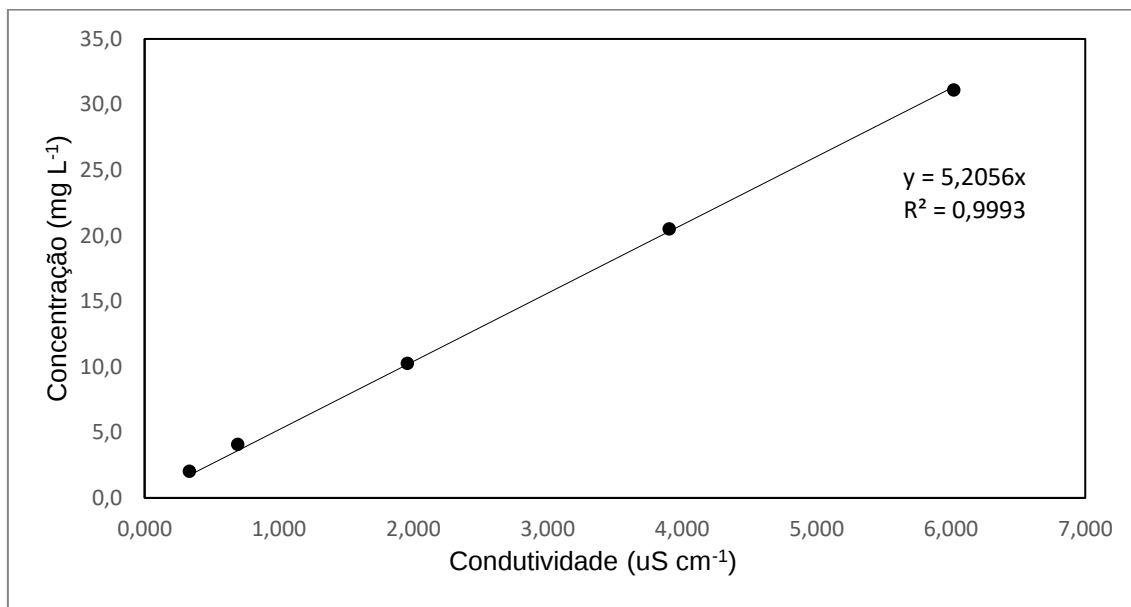


Figura B 5. 6- Curva de calibração da concentração de sulfato (SO_4^{2-}).

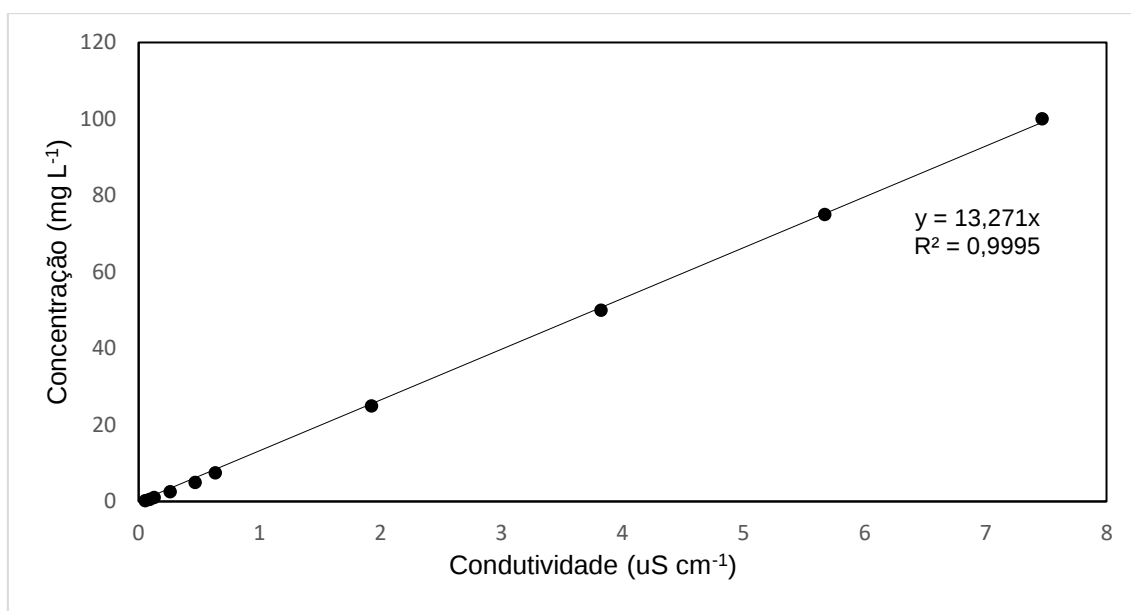


Figura B 5. 7- Curva de calibração da concentração de fosfato (PO_4^{3-}).

B.5.2. Coluna catiónica

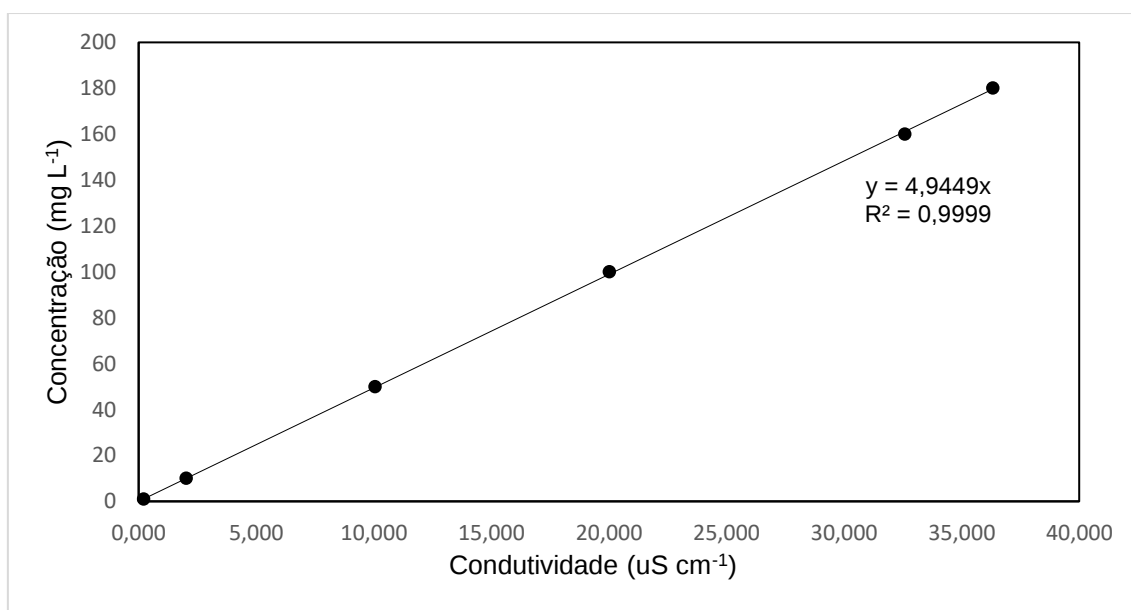


Figura B 5. 8- Curva de calibração da concentração de sódio (Na^+).

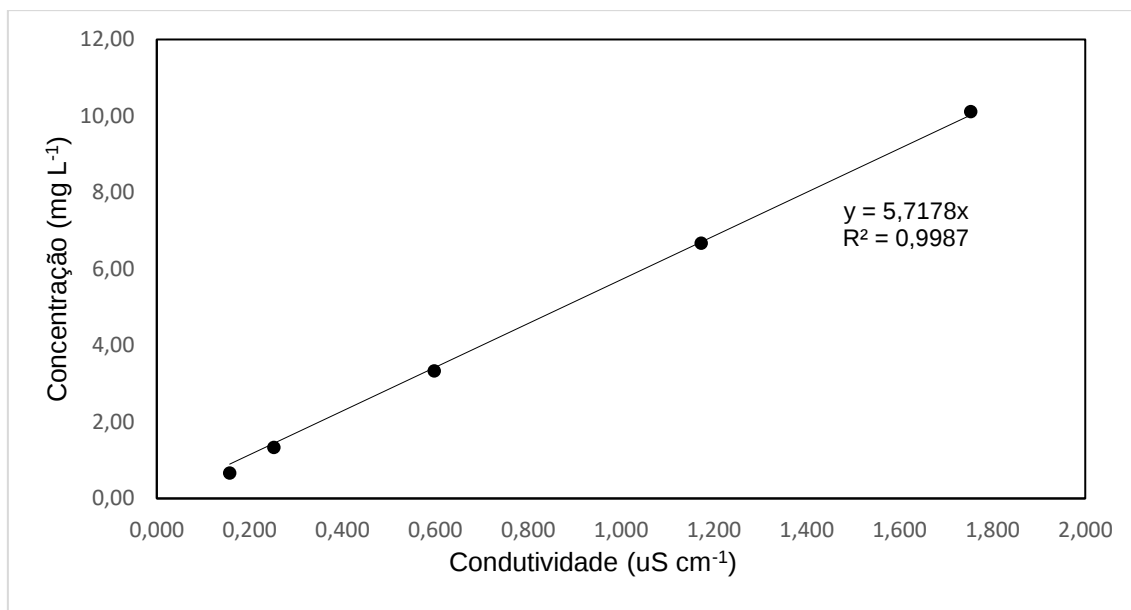


Figura B 5. 9- Curva de calibração da concentração de cálcio (Ca²⁺).

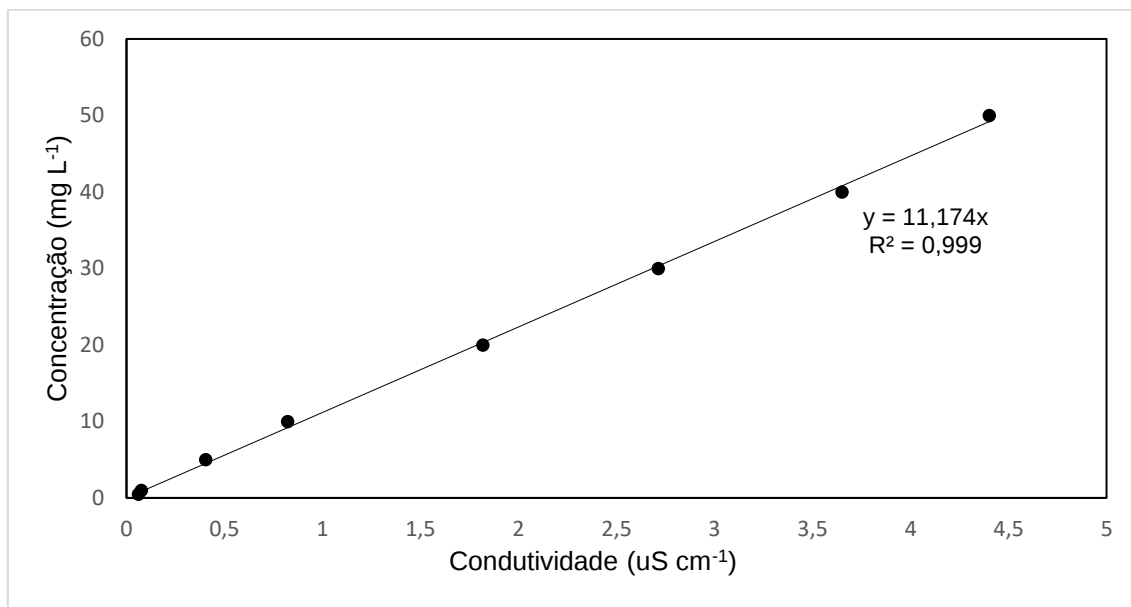
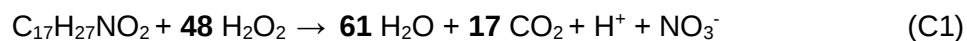


Figura B 5. 10- Curva de calibração da concentração de estrôncio (Sr²⁺).

Apêndice C – H₂O₂

C.1. Volume de H₂O₂

A Equação (C1) representa a quantidade estequiométrica de H₂O₂ necessária para mineralização de VFX:



Sabendo que 1 mol de VFX corresponde a 48 mol de H_2O_2 , e sabendo a massa molar de cada um, torna-se possível calcular qual o volume de H_2O_2 a retirar da solução mãe, correspondente à estequiometria pela Equação (C2).

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (\text{C2})$$

C.2. Consumo de H_2O_2

O consumo de H_2O_2 é dado pela Equação (C3):

$$\% \text{ Consumo} = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \times 100 \quad (\text{C3})$$

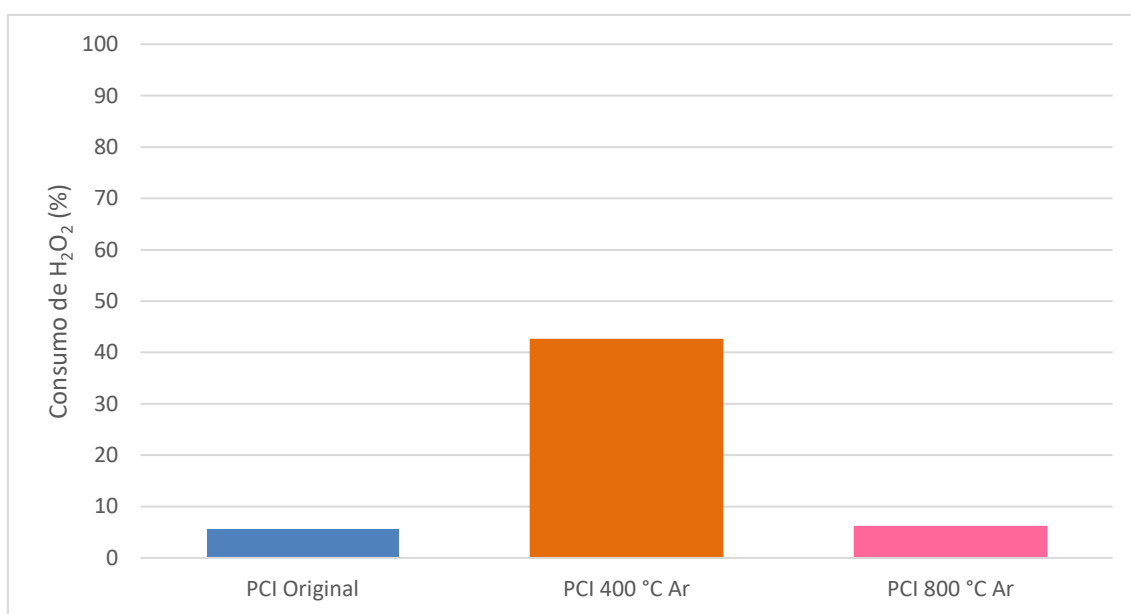


Figura C 4- Consumo de H_2O_2 no final de 60 minutos de reação com resíduo de PCI original e tratado com ar a 400 °C e 800 °C.

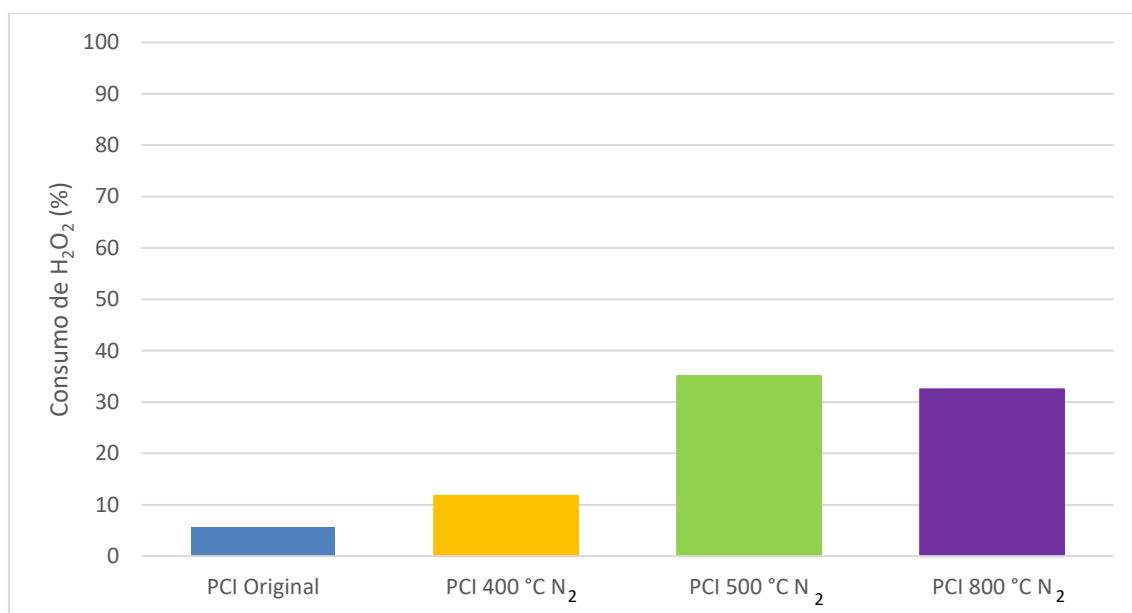


Figura C 5- Consumo de H_2O_2 no final de 60 minutos de reação com resíduo de PCI original e tratado com N_2 a 400 °C, 500 °C e 800 °C.

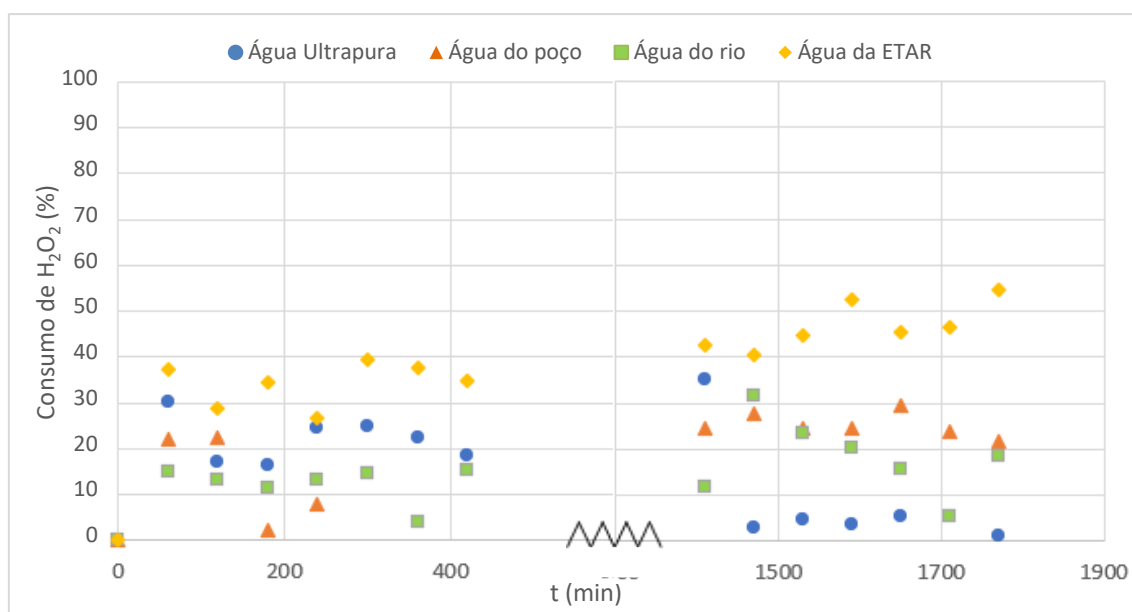


Figura C 6- Consumo de H_2O_2 dos ensaios em contínuo.

Apêndice D – Constante aparente de velocidade de reação de primeira ordem de VFX (k')

Os valores de k' foram obtidos a partir das equações exponenciais aplicadas com base na concentração normalizada de VFX $\left(\frac{C}{C_0}\right)$ de cada PCI durante os 60 minutos de reação, apresentadas nas Figuras D1 e D2, seguindo a seguinte Equação (D1):

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k't} \quad (D1)$$

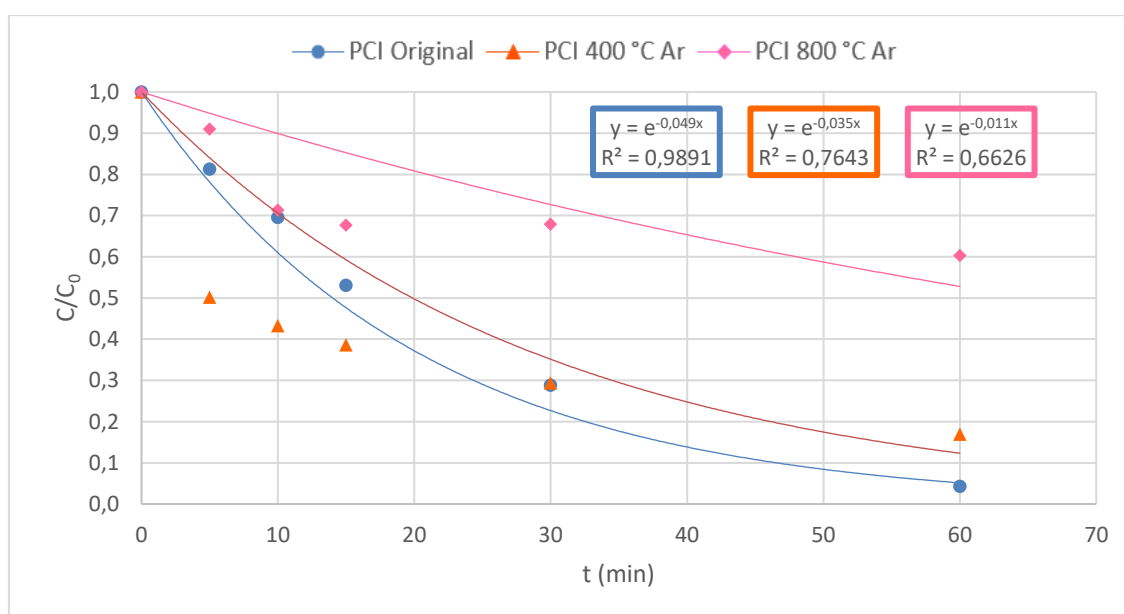


Figura D 1- Concentração normalizada de VFX ao longo de 60 minutos para resíduos de PCI tratados com ar.

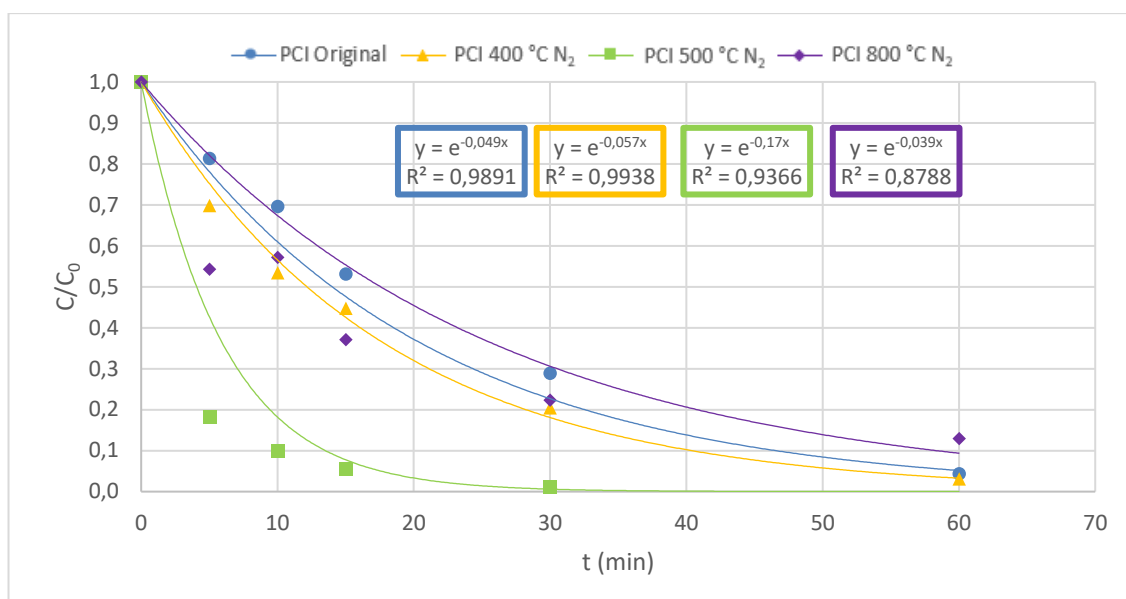


Figura D 2- Concentração normalizada de VFX ao longo de 60 minutos para resíduos de PCI tratados com N₂.