

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra  
Departamento de Engenharia Civil

Catarina Nascimento Lopes Bilhota Xavier

# **APLICAÇÃO DO PROCESSO DE FENTON NO TRATAMENTO DE EFLUENTE SUINÍCOLA**

## **SWINE WASTEWATER TREATMENT BY FENTON'S PROCESS**

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Civil / Ambiente, na área de Especialização em Tecnologia e Indústria Sustentável,  
orientada pelo Professor Doutor Rui Martins e pela Mestre Eva Domingues

Esta Dissertação é da exclusiva responsabilidade do seu autor. O Departamento de Engenharia Civil da FCTUC  
declina qualquer responsabilidade, legal ou outra, em relação a erros ou omissões que possa conter.

(Setembro) de (2022)

## Agradecimentos

Começo por agradecer à minha família, em especial aos meus pais e irmã pois são a minha base e amparo. Queria também sublinhar a antítese subjacente dado que foi um percurso académico bastante doloroso e prazeroso, com muitas crises existências e clarividências. Apesar das vicissitudes e de não me identificar com o curso pois teve um percurso turbulento, fez com que questionasse o meu lugar no mundo, os conceitos científicos aprendidos, em particular os conceitos termodinâmicos e a transposição desses mesmos para a economia circular serão sempre uma ferramenta crucial ao meu desempenho profissional e pessoal.

Levo com carinho as pessoas que passaram por mim nesta jornada que foi viver em Coimbra, pois deixaram alguma transformação inter e intrapessoal, não as vou nomear porque elas sabem quem são.

Por último, mas não menos relevante é com grande apreço que agradeço aos orientadores Doutro Rui Martins e à investigadora Eva Domingues pela orientação, paciência e descontração característica que torna a comunicação mais próxima sem descurar a seriedade. Um agradecimento reforçado ao investigador Luís Lincho, pois, sem ele as experiências laboratoriais teriam sido bem mais morosas, foi sem dúvida a minha bússola no laboratório.

## RESUMO

Na última década tem-se verificado um crescimento na indústria agropecuária em particular relativo à produção de gado suíno, sendo que a grande escala é-lhe intrínseco com a mesma proporção um aumento de resíduos e efluentes. Este setor, envolve a geração de efluentes com elevada presença de poluentes de difícil tratamento, caracterizados por uma elevada carga orgânica e baixa biodegradabilidade culminando em perigosidade para os ecossistemas e para a sociedade. Apesar dos tratamentos convencionais depurarem a carga orgânica o tempo e o espaço requeridos conferem pouca eficiência na degradação de poluentes persistentes, tais como os antibióticos administrados nos suínos para se tornarem mais resistentes a possíveis contaminações.

O intuito da presente dissertação é aplicar e avaliar métodos alternativos aos convencionais, concretamente o método de oxidação avançada Fenton, para depurar o efluente real de uma indústria de suinicultura da região centro de Portugal, de forma a diminuir a sua toxicidade permitindo a sua valorização. Deste modo, assenta numa visão holística fundamentada numa economia circular.

Para favorecer o tratamento e aumentar a depuração aplicaram-se previamente dois tratamentos coadjuvantes, a coagulação e a adsorção. O processo de Fenton heterogéneo será catalisado por materiais economicamente sustentáveis coletados da natureza, como fonte de ferro, tais como, a pedra vermelha da Canárias, pedra vulcânica dos Açores e resíduos industriais como a *Red mud* (RM), um subproduto da indústria de produção de alumina e as limalhas de ferro resultantes do processamento de metais. De modo a evitar o efeito *scavenging* foram otimizadas as cargas de peróxido de hidrogénio e de catalisador. O catalisador mais eficiente foi as limalhas de ferro, dado que apesar da adsorção ser desprezável apresentou remoções tendencialmente superiores aos restantes, culminando numa remoção de 47%, em condições otimizadas de 125 mg/L de peróxido de hidrogénio e 3g/L de LF em pH aproximadamente 3. Posto isto, os ensaios laboratoriais focaram-se mais na aplicação deste catalisador.

A RM foi o segundo melhor catalisador resultando na remoção máxima de matéria orgânica 30%, em condições de 495 mg/L de peróxido de hidrogénio, 5 g/L RM com pH equivalente a 3, à temperatura ambiente. Por outro lado, este material pode ser útil quando usado como adsorvente uma vez que, em meio ácido, a RM tem a valência de apresentar adsorções elevadas, em meio ácido, obtendo-se adsorção de 49%.

Em detrimento dos resultados a utilização do processo de Fenton como tratamento de efluentes líquidos, reais e provenientes da atividade suinícola é caracterizado por ter um desempenho promissor quando acoplado e complementado com outros tratamentos. Há que futuramente analisar a toxicidade e os limites legais para poder ser descarregado nos recursos hídricos ou para fins de rega.

**Palavras chave:** Efluente suinícola; Processo de oxidação avançada; Fenton heterogéneo; Catalisadores economicamente sustentáveis; Economia circular

## ABSTRACT

The agricultural industry and the production of swine cattle (pig production, pig farming) have been on the rise and with it, there has also been an increase in the associated waste and wastewater.

The enlarged production of swine wastewater threatens both ecosystems and society in general, as these often contain high levels of pollutants difficult to process due to their high organic and low biodegradability markers.

Despite the efficacy of traditional treatment processes in purifying the organic markers, these are not satisfactory in the elimination of pollutants. An example of the inefficacy of effluent treatment methods in the production of swine cattle is the case of the antibiotics administered to pigs to make them more resistant to possible water contaminations.

The main goal of this dissertation is to apply and evaluate alternative methods to the production of swine cattle with the goal of improving efficacy in waste and wastewater management. More specifically, this work will explore the Fenton method for advanced oxidation. This method aligns with a holistic circular economy vision as it presents a means to purify the real wastewater of a swine industry in the central region of Portugal, thus reducing its toxicity and enabling the valorisation of the effluent

Additionally, the Fenton method will be complemented by two other supporting treatments key to enhancing the efficacy of the treatment, these are the coagulation and adsorption methods. The heterogeneous Fenton will be catalysed by iron sources economically and sustainably collected, such as red stone from the Canary Islands, volcanic stone from the Azores Islands and industrial waste such as *Red mud* a by-product of the alumina production industry.

In order to avoid the *scavenging* effect, the hydrogen peroxide and catalyst markers were optimized. It should be noted that the RM was the second-best catalyst resulting in the maximum removal of 30% organic matter, under conditions of 495 mg/L of hydrogen peroxide, 5g/L RM with pH equivalent to 3 at natural environment. When compared to catalysts collected from nature, in acidic medium, RM has the added value of presenting high absorptions, in acidic medium, obtaining 49% of adsorption. Nevertheless, the most efficient catalyst was the iron filings, given that despite the little absorption, it presented removals that tended to be higher than the others, culminating in 47% removal, under optimized conditions of 125 mg/L of hydrogen peroxide and 3g/L of LF at pH approximately 3. For this reason, the laboratory experiments focused primarily on the application of this catalyst.

The results of the experiments presented in this dissertation attest the validity of the Fenton method as a treatment method for real effluents deriving from the swine cattle and shows that the Fenton method is all the more effective if complemented with the coagulation and adsorption treatments. Notwithstanding, further research to analyse the toxicity and legal limits in the future is needed to validate the discharge of such effluents in water resources or for irrigation purposes.

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE FENTON NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTE SUINÍCOLA**

**Keywords:** Swine wastewater; Advanced oxidation process; Heterogeneous Fenton; Economically sustainable catalysts; Circular economy

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.:</b> Consumo mundial de carne suína, kg/capita entre 2016 e 2019	
Fonte: OECD-FOA Agricultural Outlook (Editions 2020).....	11
<b>Figura 2.1.:</b> Efetivo animais (Recenseamento agrícola, INE, 2019) .....	15
<b>Figura 3.1.:</b> Adsorção e Fenton (adaptado de Bello Raman, 2018).....	36
<b>Figura 5.1.:</b> a) Experiência laboratorial Fenton; b) Diferentes colorações das amostras.....	51
<b>Figura 6.1.:</b> Adsorção da RM a pH natural(a) e a pH ácido (b).....	58
<b>Figura 6.2.:</b> Adsorção PVV a pH ácido (a) e a pH natural (b).....	58
<b>Figura 6.3.:</b> Adsorção PVP a pH natural (a) e a pH ácido (b).....	58
<b>Figura 6.4.:</b> Evolução da remoção da matéria orgânica em função do [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] depois de coagulação; (LF= 5 g/L, t=60min, pH=3).....	60
<b>Figura 6.5.:</b> Evolução da remoção da matéria orgânica em função do [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] depois de coagulação; (LF= 5 g/L, t=60min, pH=3).....	61

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.:</b> Pecuária intensiva e extensiva (INEAPAI 2030, 2020) .....	17
<b>Tabela 2.2.:</b> Diretiva 98/15/CE de 27 de fevereiro de 1998, quadro 2 do anexo I, requisitos recomendados para as descargas das estações de tratamento de águas residuais urbanas em zonas sensíveis.....	18
<b>Tabela 2.3.:</b> Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais.....	20
<b>Tabela 3.1.:</b> Adsorção & Fenton homogéneo.....	40
<b>Tabela 3.2.:</b> Adsorção & Fenton heterogéneo.....	41
<b>Tabela 3.3.:</b> Aplicação da reação de Fenton em efluentes reais suinícolas e/ou agropecuária pré-cogulados, comparação com outros tratamentos:.....	43
<b>Tabela 6.1.:</b> Caracterização do efluente inicial.....	55
<b>Tabela 6.2:</b> Potencial zeta do efluente suinícola.....	55
<b>Tabela 6.3:</b> Elementos metálicos da RM.....	56

## ACRÓNIMOS

<b>CBO<sub>5</sub></b>	Carência Bioquímica de Oxigénio
<b>CONFRAFI</b>	Confederação Nacional das Cooperativas Agrícolas e do Crédito Agrícola de Portugal CCRL (verificar legitimidade)
<b>CQO</b>	Carência Química de Oxigénio
<b>CN</b>	Cabeças Normais
<b>COD</b>	Carbono Orgânico Dissolvido
<b>ENEAPAI</b>	Estratégia Nacional para os efluentes Agropecuários e Agroindustriais
<b>ETAR</b>	Estação de Tratamento de Águas Residuais
<b>GEE</b>	Casos de Efeito de Estufa
<b>LF</b>	Limalhas de Ferro
<b>OCDE</b>	Organização para a cooperação e desenvolvimento económico
<b>PVV</b>	Pedra vulcânica vermelha
<b>PVP</b>	Pedra vulcânica Preta
<b>RM</b>	Red mud
<b>SS</b>	Sólidos suspensos
<b>ST</b>	Sólidos totais
<b>UA</b>	Unidades arbitrárias
<b>USDA/DAEU</b>	Departamento de agricultura dos Estados Unidos
<b>ZVI</b>	Zero Valente Iron
<b>WWF</b>	World wide fund

## SIGLAS

<b>CH<sub>4</sub></b>	Metano
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>FOA</b>	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
<b>P</b>	Fósforo
<b>N</b>	Azoto

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Motivação.....	11
1.2 Objetivos.....	13
1.3 Estrutura da dissertação.....	13
2. CARACTERIZAÇÃO DO SETOR E ENQUADRAMENTO LEGAL.....	15
2.1. Caracterização do setor.....	15
2.2 Enquadramento legal.....	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	26
3.1. Tratamentos convencionais versus processos de oxidação avançada.....	26
3.2. Processo de Fenton: homogéneo e heterogéneo.....	27
3.2.1. Fenton heterogéneo: catalisadores utilizados nesta dissertação.....	30
3.2.2. Interações químicas envolvidas no processo de Fenton.....	31
3.2.2.1 Influência dos parâmetros, concentração de pH.....	32
3.3. Foto-Fenton.....	33
3.4. Tratamentos coadjuvantes: .....	34
3.4.1. Coagulação.....	34
3.4.2. Adsorção.....	35
4. ESTADO DE ARTE.....	37
4.1. Coagulação.....	37
4.2. Adsorção.....	39

<b>4.3. Fenton.....</b>	<b>42</b>
<b>4.4. Avaliação Económica.....</b>	<b>47</b>
<b>5. MATERIAIS E MÉTODO.....</b>	<b>49</b>
<b>5.1. Caracterização do efluente.....</b>	<b>49</b>
<b>5.2. Caracterização dos catalisadores.....</b>	<b>49</b>
<b>5.2.1. Red mud, Pedras vulcânicas e limalhas de ferro.....</b>	<b>49</b>
<b>5.3. Metodologia – Tratamento – integração de processos.....</b>	<b>50</b>
<b>5.3.1 Coagulação.....</b>	<b>50</b>
<b>5.3.2. Adsorção.....</b>	<b>50</b>
<b>5.3.3. Processo de Fenton.....</b>	<b>51</b>
<b>5.3.4. Técnicas analíticas.....</b>	<b>52</b>
<b>5.3.4.1. Carência química e bioquímica de oxigénio.....</b>	<b>52</b>
<b>5.3.4.2. Determinação Sólidos Totais.....</b>	<b>53</b>
<b>5.3.4.3. Determinação de azoto Kjeldahl total.....</b>	<b>53</b>
<b>5.3.4.4 Determinação de fósforo total.....</b>	<b>54</b>
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
<b>6.1 Caracterização do Efluente.....</b>	<b>55</b>
<b>6.2. Caracterização dos catalisadores.....</b>	<b>56</b>
<b>6.2.1. Red Mud.....</b>	<b>56</b>
<b>6.2.2. Pedras vulcânicas.....</b>	<b>56</b>
<b>6.2.3. Limalhas de Ferro.....</b>	<b>57</b>

<b>6.3. Adsorção.....</b>	<b>57</b>
<b>6.4. Processos de Fenton.....</b>	<b>58</b>
<b>6.4.1. Evolução da remoção da matéria orgânica em função da carga de limalhas de ferro.....</b>	<b>59</b>
<b>6.4.2. Evolução de remoção de matéria orgânica em função da concentração de peróxido de hidrogénio.....</b>	<b>60</b>
<b>7. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>62</b>
<b>7.1. Conclusões.....</b>	<b>62</b>
<b>7.2. Trabalhos Futuros.....</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>64</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Motivação

Na última década tem-se observado um aumento populacional, que aliado ao desenvolvimento industrial e à predominância de uma economia de escala, acarreta um aumento do consumo de água. Como tal torna-se preponderante o não comprometimento dos recursos hídricos existentes (FOA, 2020). Em termos globais, é expectado que em 2025, 1.8 bilhões de pessoas vivam em áreas onde subjaz este problema (WWF, 2020), visto que presentemente, 1.1 bilhões de pessoas sofrem de escassez de água e aproximadamente 2.7 bilhões de pessoas passam por esta dificuldade pelo menos uma vez por ano. (Rizzo et al., 2020)

Entre os maiores consumidores de água, o sector agrícola destaca-se. Em particular, pode referir-se a suinicultura cuja produção tem aumentado significativamente por todo o mundo devido a elevada procura de carne de porco. Segundo a OCDE, em termos mundiais, os maiores consumidores de carne suína são países asiáticos como o Vietname, seguido da Coreia e da China, os países que fazem parte da OCDE são o 6º maior consumidor de carne de porco. (Figura 1.1).

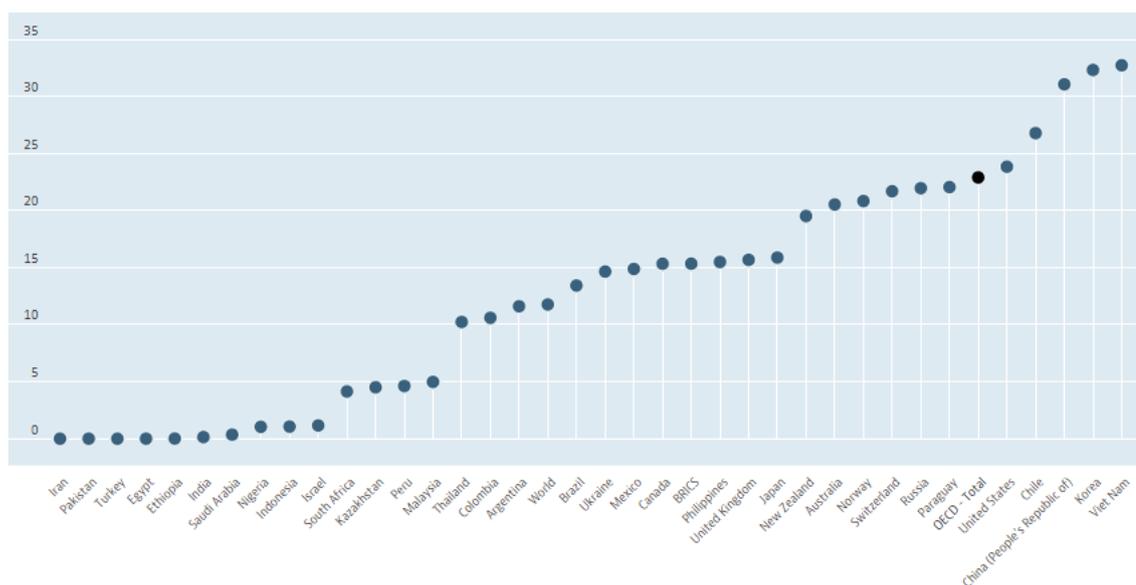


Figura 1.1.: Consumo mundial de carne suína, kg/capita entre 2016 e 2019

Fonte: OECD-FAO Agricultural Outlook (Editions 2020)

O maior produtor mundial de suinicultura é a China representando 38.8%, seguindo-se a União Europeia com 24.5% (DAUS, 2020). A longo prazo, no ano 2028, prevê-se a atenuação do aumento no consumo de carne, no entanto, a médio e curto prazo verifica-se o aumento exponencial do consumo de produtos de origem animal, culminando numa produção massiva de carne suína, e conseqüente descida do seu preço (FAO, 2020). Esta produção em massa leva a que a mesma seja executada em espaços de área reduzida, conseqüentemente há um aumento da administração de antibióticos com o intuito de

tornar os animais mais resilientes no combate de possíveis contaminações (Sarmah et al.2006). A problemática reside no facto de 70% a 90% destes compostos químicos recalcitrantes serem expelidos nas fezes e urinas dos suínos (Massé et al, 2014), dado que o organismo dos porcos tem dificuldade em absorver os antibióticos e hormonas. De facto, apenas 10-30% destes componentes são absorvidos pelo seu metabolismo. Consequentemente, uma grande parte destas moléculas acaba nas águas residuais carecendo de tratamento adequado antes da sua descarga para o meio ambiente. Existe um elevado perigo ambiental quando estes efluentes são dispersos no ambiente, sem o devido tratamento, uma vez que a presença destas substâncias tóxicas afeta nefastamente a vida dos microrganismos (Cheng et al. 2018) e a vida humana pois pode induzir a mutações genéticas levando ao aparecimento de organismo, concretamente as bactérias, mais resistentes aos antibióticos. (Brand et al, 2015)

O efluente proveniente das suiniculturas tem na sua constituição urina, fezes, água usada no processo e resíduos de alimento dos porcos (Zghan et al.,2019). Têm na sua constituição, elevada carga orgânica, nutrientes, maioritariamente fósforo e azoto, componentes tóxicos como metais pesados antibióticos e hormonas (Zghan et al, 2016).

A indústria referente tem impactes ambientais negativos que se verificam em três vertentes, no uso do solo, nos recursos hídricos e na atmosfera, especificamente a pegada carbónica.

Em alguns países desenvolvidos faz-se uso destes efluentes como fertilizantes agrícolas, que é uma fonte de poluentes, doses elevadas de P e N resultam na eutrofização das águas (Jamsa et al., 2017). Outra abordagem implica submeter os resíduos a compostagem servindo igualmente como adubo, potencializando os impactes anteriormente descritos (Sarmah et al., 2006). A indústria agropecuária para além de ter impactos negativos na qualidade do solo, terá a agravante de consumir um volume exacerbado de água. Estima-se que por cada porco produzido são consumidos 6000 m<sup>3</sup> de água. A maior fatia tem por base a produção do alimento dos animais, representando 98% do todo. Os restantes 2% resultam da hidratação dos porcos, 1,1%, para o serviço, 0,8% e a que faz parte da constituição do alimento, 0,03%. (Lui et al, 2016).

Em termos de impactos na atmosfera, a contabilização da pegada carbónica é um parâmetro fulcral na análise da problemática atual, o aquecimento global. Apesar da libertação de gases de efeito de estufa ser maior na produção de carne de vaca, 12,14 kgCO<sub>2</sub>eq/kg de carne produzida, a libertação de gases de efeito de estufa na produção de carne de porco não deve ser negligenciada, 4,45 kgCO<sub>2</sub>eq/kg de carne produzida, pois como foi dito *a priori*, o seu consumo está a aumentar. (Nordgen, 2012)

Atualmente, estes efluentes são sujeitos a tratamentos biológicos envolvendo sistemas anaeróbios e aeróbios. Nos tratamentos biológicos, com o propósito de aumentar a eficiência, são necessários tanques com volumes elevados devido aos tempos de retenção necessários para que seja atingida uma eficiência adequada. (Domingues, 2020) Neste âmbito, os tratamentos convencionais implementados nas estações de tratamento de águas residuais (ETARs), são por norma, separação sólido líquido, lagoas aeróbias e anaeróbias

e digestão anaeróbia. Estas tecnologias conseguem bons resultados na remoção da carga orgânica destes efluentes, ainda que carecendo de um elevado tempo de retenção, a presença de poluentes orgânicos resistentes, como sejam os produtos farmacêuticos, reduzem a capacidade destes sistemas convencionais chegarem a níveis de depuração adequados para a reutilização da água, ou até da sua descarga segura para os recursos hídricos. Assim, surge como mais-valia a implementação de tratamentos complementares, tais como os processos de oxidação avançada. Alguns destes processos são: ozonização, fotocatalise, Fenton, foto-Fenton, oxidação electroquímica, ultrassons entre outros, e têm a particularidade de remover cor, antibióticos, desreguladores endócrinos, hormonas e diminuir a toxicidade através da produção de radicais com uma elevada capacidade de oxidação.

## 1.2. Objetivos

O principal objetivo da presente dissertação é estudar estratégias para a remoção da matéria orgânica constituinte de um efluente real de uma indústria de suinicultura da região centro de Portugal, de forma a diminuir a sua toxicidade com o intuito de atingir uma água tratada que permitam a sua valorização no setor agrícola, isto é, a irrigação dos solos, ou ter como destino final a deposição em recursos hídricos sem os comprometer. Deste modo, assenta numa visão holística fundamentada numa economia circular. Para o efeito implementar-se-ão processos de oxidação avançada complementares aos tratamentos tradicionais, colmatando desta forma as suas desvantagens. Focar-se-á no processo de Fenton, aplicando previamente dois tratamentos coadjuvantes, a coagulação e a adsorção de forma aumentar a sua eficiência. O processo de Fenton será catalisado por materiais coletados da natureza, tais como, a pedra vermelha da Canárias, pedra vulcânica dos Açores e resíduos industriais como a *Red mud*, um subproduto da indústria de produção de alumina e as limalhas de ferro.

A eficácia do tratamento será verificada mediante o cálculo e medição da carência química de oxigénio (CQO), para averiguar a remoção da carga orgânica.

## 1.3. Estrutura da dissertação

O tema do presente trabalho será abordado a partir da divisão sequenciada em 7 capítulos. No primeiro capítulo será fundamentado o porquê da necessidade de reunir esforços no sentido de arranjar soluções para a problemática em causa, abordar-se-ão os objetivos e a estrutura do projeto em estudo.

No capítulo 2. é contextualizado o problema e as possíveis soluções. Assenta numa descrição sucinta do setor suinícola em Portugal em termos de quantificação e qualificação da problemática e enumeração das medidas preventivas, descrevendo algumas das entidades que regulam, as metas a atingir, como tal é fulcral fazer-se o enquadramento legal.

No capítulo 3. far-se-á uma análise comparativa entre os tratamentos tradicionais existentes e os tratamentos aconselháveis, as suas vantagens e desvantagens. Com principal destaque para os tratamentos primários, coagulação e adsorção, e os processos de oxidação avançada, com maior relevância para o Fenton. Será feita a distinção entre reações homogéneas e heterogéneas uma vez que, o caso em estudo é a aplicação do Fenton heterogéneo.

De seguida no capítulo 4. observar-se a congregação numa tabela informativa do estado de arte, isto é, o que foi feito nesta esfera até à atualidade.

Após a seleção sucinta do que foi feito *a priori* explica-se no capítulo 5. o que se desenvolveu experimentalmente, incluindo a caracterização do efluente, do procedimento de implementação das tecnologias de tratamento e das técnicas analíticas, ou seja, os a metodologia e os materiais utilizados.

O capítulo 6. apresenta os resultados e a sua discussão. Analisa-se o efluente final a partir dos parâmetros já mencionados e certifica-se os valores estão dentro dos valores fixados pelas diretivas europeias e nacionais.

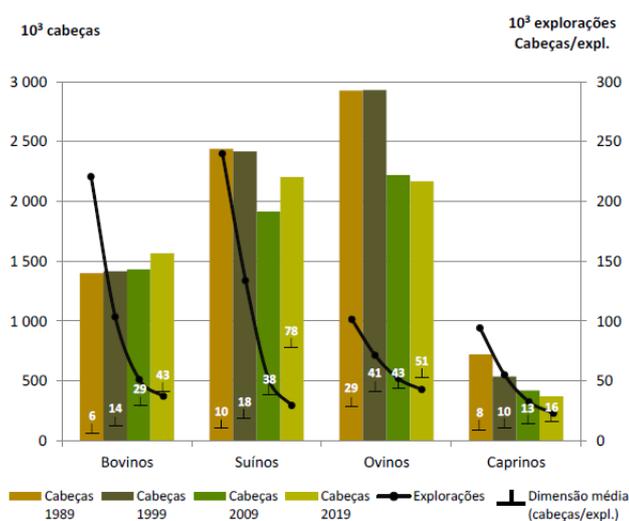
Por último é apresentada a conclusão em retrospectiva do que foi feito, as variáveis otimizadas e os trabalhos que poderão advir deste projeto. Segue-se as referências bibliográficas e os respetivos anexos.

## 2. CARACTERIZAÇÃO DO SETOR E ENQUADRAMENTO LEGAL

### 2.1. Caracterização do setor

Como já foi descrito os efluentes de suinicultura são potenciais focos de poluição, em especial no que se refere ao azoto, ao fósforo e a determinados metais pesados como é o caso do cobre e do zinco. Nesta medida a descarga destes efluentes, brutos ou pré-tratados, nos cursos de água, têm culminado na deterioração da qualidade dos meios hídricos. Em determinadas regiões de Portugal, como é o caso do Alentejo, é constatado a reduzida fertilidade da maioria dos solos, que leva em parte ao seu empobrecimento em matéria orgânica, como tal a valorização agrícola deste tipo de efluentes poderia ser uma mais valia. (Amaro et al., 2006)

A nível nacional, a produção pecuária registou uma evidente reestruturação, que levou ao abandono de pequenos produtores e ao aumento generalizado da dimensão média do efetivo por exploração. A produção suína aumentou 15 % em dez anos, estando muito concentrada em cerca de 300 suiniculturas industriais que produzem 88 % do efetivo, situadas com maior predominância no Ribatejo e Oeste. Contudo, de acordo com a figura 2.1., a pequena criação e engorda ainda é uma realidade com expressão, sendo que 85% das explorações tem menos de 5 cabeças e apenas criam e engordam 2 % do efetivo. (INE, Recenseamento agrícola, 2019)



Fonte: Recenseamentos agrícolas (INE, IP)

Figura 2.1.: Efetivo animais,

Fonte: Recenseamento agrícola, INE, 2019

A partir da análise dos dados publicados no dia 15 de março de 2020, pelo Inventário Nacional de Emissões, a agricultura é responsável por 10,1% do total de emissões gasosas em território nacional, sendo que a pecuária tem a sua quota parte com um peso de 13,5% resultantes dos processos de gestão de efluentes e 51,4% do processo de fermentação

entérica dos animais. O setor da pecuária é responsável por 5,25%. No caso em estudo a atividade suínica tem uma pegada de 0,34% do total de emissões de GEE. (CONFRAGI, 2021)

As inovações tecnológicas aplicadas nas explorações de suínos em Portugal permitiram melhorar significativamente o desempenho ambiental nos últimos 20 anos.

De acordo com o Inventário Nacional de Emissões publicado pela Agência Portuguesa do Ambiente no período entre 1990 até 2018 verificou-se a redução de 23,2% das emissões de amoníaco por quilo de carne produzida, devido à diminuição do teor de proteína na dieta dos suínos, culminando num menor volume de amoníaco excretado. Reduziram-se também cerca de 17,05% das emissões de metano resultantes do manejo de estrume por quilo de carne produzida. A minimização de 400% das emissões de óxido nitroso do manejo de estrume por quilo de carne produzida e a diminuição de 21,5% das emissões de gases com efeito de estufa, foi possível mediante uma gestão mais eficiente no aproveitamento de estrume.

Adicionalmente, houve investimentos regulares no melhoramento da gestão do uso de água. A otimização genética e a adoção de sistemas de lavagem mais sofisticados, como as lavagens dos pavilhões com máquinas de pressão negativa, possibilitaram também uma utilização mais eficiente da água, permitindo uma redução superior a 50% na utilização hídrica. Em termos médios, resulta num consumo na fase de engorda de um suíno cerca de 700 litros de água, ou seja, 6 litros de água por dia diminuindo a carga poluente, através da valorização de subprodutos com valor agronómico e reciclando e reutilizando todos os tipos de materiais utilizados. Em termos energéticos constatou-se uma racionalização no consumo energético, economizando e melhorando a eficiência energética das explorações. Neste sentido, já é observável a existência de explorações de suínos que operam com energias renováveis, como a solar térmica e fotovoltaica, permitindo minimizar o impacto ambiental, atuando na diminuição dos níveis de GEE, o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Inclui-se também a utilização de sistemas de monitorização automática permanente de gases que otimizam a ventilação nas instalações, alternado a ventilação forçada por sistemas de ventilação natural.

Por intermédio da Federação Portuguesa das Associações de Suinicultores, que integra o Centro Nacional de Competências para as Alterações Climáticas do Sector Agroflorestal são assumidos compromentimentos na valorização sustentável do setor suínica, direcionando-o para uma economia circular.

Na abordagem à circularidade, a produção animal tem um importante contributo no uso eficiente de matérias-primas, nomeadamente na substituição de adubos de síntese por fertilizantes orgânicos, em prol da mitigação da carga poluente, valorizando os subprodutos com valor agronómico, reciclando e reutilizando todos os tipos de materiais utilizados.

Contudo, a crescente concentração de explorações pecuárias intensivas, tem sido em parte responsável pela produção de grandes volumes de efluentes pecuários. Com o intuito de ter uma noção mais imediata e efetiva, a *tabela 2.1* permite observar a quantificação das cabeças de gado, discriminado pelas diferentes espécies, e o correspondente volume de efluente originado pela atividade pecuária, atividade essa que pode ser extensiva ou intensiva, mediante a relação entre o espaço disponível e as cabeças normais que o ocupam.

*Tabela 2.1.: Pecuária intensiva e extensiva*

Fonte: ENEAPAI 2030, 2020

<b>Cultura:</b>	<b>Tipo de produção:</b>	<b>m<sup>3</sup> de Efluente</b>	<b>CN</b>
<b>Bovinicultura</b>	Total:	<b>16140388</b>	<b>1094928</b>
	Intensivo:	4098630	244954
	Extensivo:	12041758	849974
<b>Suinicultura</b>	Total:	<b>3845181</b>	<b>295718</b>
	Intensivo:	3486480	267639
	Extensiva:	358701	28079
<b>Ovinicultura e Caprinicultura:</b>		3086998	308700
	Total:	<b>23072567</b>	<b>1699346</b>

Nesse sentido, o Governo propôs, com horizonte até 2030, a redução do consumo de matérias-primas em 32%, inclusive a redução do tamanho das cadeias de nutrientes no setor da pecuária e fechar o ciclo no nível mais baixo. Nestes moldes, foi emitida a Portaria 631/2009 que regula a gestão do efluente pecuário em todos os seus campos de ação. (CONFRAGI, 2021)

Avaliando esta produção significativa de efluentes cujo destino final constitui um problema surge a Estratégia Nacional para os efluentes Agropecuários e Agroindustriais (ENEAPAI), preconizando um papel crucial para definir as medidas a adotar para uma melhor gestão, tratamento e valorização deste tipo de efluentes, incluindo deste modo o efluente de suinicultura.

## **2.2. Enquadramento legal**

Atualmente, em especial nos países industrializados, constata-se uma diligência acrescida na preservação do meio ambiente, posto isto torna-se obrigatório a elaboração, e posterior implementação da regulamentação das atividades industriais.

O sector da suinicultura é integrado por um quadro legislativo sobre as matérias ambientais no qual são descritas as normas a aplicar para o licenciamento ambiental desta atividade, pela rejeição de efluentes no meio hídrico e na valorização agrícola dos mesmos.

Neste âmbito, elaborou-se uma abordagem que retrata o quadro legal comunitário e nacional direcionado para os efluentes suinícolas, tal como as correspondentes linhas de orientação estratégica com o propósito de atingir as metas propostas. Assim, foram estabelecidas diretivas comunitárias em que o desenvolvimento progressivo da legislação reuniu um conjunto de normas, baseado em valores limite estipulados para as descargas.

Neste universo dá-se relevo às diretivas, Diretiva 91/271/CEE, Diretiva Quadro da Água (DQA) e a Diretivas de controlo de substâncias, designada Diretiva Prevenção e controlo Integrado da Poluição (PCIP):

- ✓ **Diretiva 91/271/CEE**, artigo nº 1, referente ao tratamento de águas residuais. O intuito é direcionar medidas em prol da prevenção, mitigando de antemão as consequências oriundas das descargas das águas residuais por setor de atividade. Nesta vertente, existem metas a serem atingidas pelos Estados-membros. A **Diretiva 98/15/CEE**, 27 de fevereiro, modifica a Diretiva mencionada *a priori*, alterando o anexo I (Tabela 2.2) dos requisitos para as descargas das estações de tratamento em zonas sensíveis e propícias à ocorrência de eutrofização e pelo Regulamento (CE) nº 1882/2003, do Parlamento Europeu e do Concelho, 29 de setembro. Em anexo A é apresentado a substituição do Quadro 2 do anexo I da diretiva 91/271/CEE.

Tabela 2.2.: Diretiva 98/15/CE de 27 de fevereiro de 1998, quadro 2 do anexo I, requisitos recomendados para as descargas das estações de tratamento de águas residuais urbanas em zonas sensíveis.

Parâmetros	Concentração	Percentagem de redução mínima em relação à carga do efluente (1)	Método de medição de referência
<b>Fósforo total</b>	2 mg/l (10 000-100 000 e.p.) 1mg/l (mais de 100 000 e.p.)	80	Espectrofotometria de absorção molecular
<b>Azoto total (2)</b>	15 mg/l (10 000-100 000 e.p.)(3) 10 mg/l (mais de 100 000 e.p.)(3)	70-80	Espectrofotometria de absorção molecular

(1) Redução relativamente aos valores à entrada

(2) Por azoto total, soma do teor total de azoto determinado pelo método de Kjeldah com o teor de azoto presente os nitratos e o teor de azoto contido nos nitritos.

(3) Dados da concentração médias anuais em relação com o nº4 da alínea c) do ponto D do anexo I, são verificadas as exigências ao azoto de acordo com o nº1 do ponto D do referido anexo. A média diária não pode exceder 20 mg/l de azoto total, a uma temperatura do efluente no reator biológico igual ou superior a 12°C.

- ✓ **Diretiva quadro de água (DQA)**: corresponde à Diretiva 2000/60/CEE do Parlamento Europeu e do Concelho, de 23 de outubro de 2000. É um instrumento relevante na política da União Europeia, dado que confere um contributo noutros domínios de cooperação entre estados-membros. Tem

como finalidade estabelecer um quadro de medidas comunitárias para proteção das águas de superfície, subterrâneas de transição e costeiras. A DQA estabelece os moldes que visam alcançar uma gestão sustentável da água, que passa pela minimização dos consumos e monitorização da qualidade da água que se baseia na avaliação quantitativa e qualitativa do estado químico e ecológico.

- ✓ **Diretivas de controlo de substâncias:** Consta da avaliação do estado químico da água superficiais de acordo com a DQA e da diretiva 2008/105/CEE alterada pela diretiva 2013/39/EU de 12 de agosto. Enumera numa lista as substâncias prioritárias, com o intuito de estabelecer normas de qualidade ambiental. A lista de substâncias prioritárias que constava do anexo X da DQA, na sua redação à data, passou a constar no Anexo I da Diretiva das Substâncias Prioritárias.

Naturalmente, as Diretivas foram transpostas para a legislação portuguesa. Da extensa listagem de diplomas legais aplicáveis à atividade pecuária em território nacional, são expostos os que se consideram mais pertinentes, sem negligenciar a obrigatoriedade de cumprimento de outros que sejam dirigidos a esta atividade.

A lei que serviu de base para reestruturar a sociedade enquanto órgão que interage com a natureza foi a lei de bases do Ambiente, nº 11/8 de 7 de abril que foi alterada pela **Lei n.º 19/2014**. Esta define as bases da política de ambiente, em cumprimento do disposto nos artigos 9.º e 66.º da Constituição da República. O artigo nº 9 dispõe o dever em preservar o património português sendo ele natural ou cultural, circunscrita a valorização dos recursos naturais salvaguardando o ordenamento do território. Consta no mesmo documento, o artigo nº 66, que define o dever coletivo e individual na preservação do ambiente, para enfatizar que a comunidade deve ter o direito geral a uma vivência num ambiente ecológico e sustentável.

As entidades responsáveis em definir as concentrações dos parâmetros a quantificar são os municípios a partir do regulamento municipal de descargas de águas residuais industriais.

**Decreto-Lei n.º 208/2008**, de 28 de outubro, resulta da transposição da diretiva 2006/118/CE de 12 de dezembro. Transposta para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º 2006/118/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de dezembro, e regulamenta o artigo 47.º da Lei n.º 58/2005, no que se refere à avaliação criteriosa do estado químico da água subterrânea. Esta legislação é respeitante à proteção das águas subterrâneas face à poluição e à deterioração, definindo medidas para salvaguardar os recursos subterrâneos.

A Portaria sectorial n.º 810/90, de 10 de setembro, revogada pelo Decreto-Lei 214/2008, de 10 de novembro e respetiva **Portaria n.º 631/2009**, de 9 de junho, regulamenta as normas específicas relativas à rejeição de efluentes no meio hídrico.

Fazem parte desta portaria as normas de descarga relativas às águas residuais com origem em explorações de suinicultura.

O **Decreto-lei nº236/98** 1 de agosto que revoga o decreto-lei nº74/90 de 7 de março, é relativa à proteção do meio aquático, do solo e da saúde pública. Estabelece normas, critérios e metas de qualidade das águas em função da sua utilização. O objetivo do presente diploma é implementar uma gestão integrada, enumerando os métodos analíticos e delineando os valores limite de emissão constantes das normas gerais de descarga das águas residuais resultantes das várias indústrias, incluindo o setor suinícola. Exceto as águas residuais urbanas que são abrangidas pelo Decreto-lei nº 348/98 que altera o Decreto-lei nº 152/97. Em anexo, apresentam-se tabelados os valores máximos recomendados e admissíveis destinados à rega (Anexo XVI). De seguida, observa-se tabelado, parâmetros selecionados exigidos neste normativo da qualidade das águas, os valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais (Anexo XVIII), tabela 2.3.:

*Tabela 2.3.: Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais*

Parâmetro	Expressão dos resultados	VLE
pH	Escala de Sorensen	6-9
CBO <sub>5</sub> , 20 °C	mg/l O <sub>2</sub>	40
CQO	mg/l O <sub>2</sub>	150
SST (°)	mg/l	60
Ferro total	mg/l Fe	2,0
Cor (°)	-	Não visível na diluição 1:20
Fósforo total	mg/l P	10
Azoto total	mg/l N	15

O **Decreto-lei nº 348/98** altera Decreto-lei nº 152/97 19 de junho, transpõe para o direito interno a diretiva nº 91/271/CEE, revogada pela Diretiva 98/15/CEE, 27 de fevereiro. São clarificadas as normas e medidas de recolha e tratamento de águas residuais urbanas realizadas mediante sensibilidade do meio aquático de descarga, sujeitas a eutrofização. Em detrimento do aglomerado populacional implementa-se o tratamento requerido para as águas residuais industriais que entram no sistema de drenagem e nas estações de tratamento, pois é indicado que terão que ser submetidos a um pré-tratamento.

**Decreto-lei nº 235/ 97**, 3 de setembro transpõe para o direito interno a Diretiva 91/676/CEE 12 de dezembro. Reforça os meios de proteção das águas contra a contaminação causada por nitratos provenientes da atividade agrícola, tendo para o efeito determinado a identificação de zonas vulneráveis à contaminação. A intervenção baseia-se em programas de vigilância e aplicação de normas agrícolas adequadas. No anexo I é possível verificar os critérios de identificação das águas poluídas por nitratos. Posteriormente foi alterado pelo **Decreto-Lei n.º 68/99** de 11 de março.

A Lei n.º 58/2005, de 29 de dezembro, alterada e republicada pelo **decreto-lei 130/2012**, aprova a **Lei da Água**, transpondo para a ordem jurídica nacional a Diretiva n.º 2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de outubro. Denomina as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas superficiais, designadamente as águas interiores, de transição e costeiras, e das águas subterrâneas, nas vertentes qualitativa, quantitativa e económica - financeira. As descargas executadas para as águas superficiais devem ser vistoriadas. A lei descrita tipifica medidas destinadas à sistemática proteção do bom estado das massas de água, unindo esforços contra acidentes graves de poluição, condiciona os programas de medidas à obtenção dos objetivos ambientais, tal como aos que justificam a criação de zonas protegidas (ENEAPAI, 2007).

Decreto-lei n.º103/2010, 24 setembro alterada pelo **decreto-lei n.º218/2015**, 7 de outubro, transpõem a diretiva 2008/105/CE alterada pela Diretiva 2013/39/UE. Integra a lista de substâncias prioritárias incluindo as normas de qualidade do ambiente. Descreve um programa de monitorização com medidas preliminares para cada região hidrográfica.

O **Decreto-Lei n.º 151-B/2013**, de 31 de outubro, alterado pelos Decretos-Leis n.º 47/2014, de 24 de março, e 179/2015, de 27 de agosto, e pela **Lei n.º 37/2017**, que aprova o regime jurídico da avaliação de impacto ambiental (RJAIA) dos projetos públicos e privados suscetíveis de provocarem efeitos significativos no ambiente constituindo um instrumento fundamental da política do desenvolvimento sustentável destacando os impactos e a preservação da saúde humana.

Contextualizando para o caso em estudo, no setor suinícola, segundo o n.º 23 do artigo 52º, do presente decreto, consta da tabela os projetos abrangidos que tem a obrigatoriedade de elaborar uma avaliação de impacto ambiental (AIA) para serem licenciados, explorações de criação intensiva com mais de 3000 porcos de produção (mais de 30 kg) ou 900 porcas reprodutoras ou, se localizadas em áreas sensíveis, com mais de 1000 porcos (mais de 30 kg) ou 300 porcas reprodutoras.

O **Decreto-Lei n.º 276/2009**, resulta da transposição do decreto-Lei n.º 118/2006, de 21 de junho de 2 de outubro e da ordem jurídica interna a Diretiva n.º 86/278/CEE, do Conselho, de 12 de junho, institui o regime de utilização e valorização de lamas de depuração em solos agrícolas, de modo a evitar efeitos nocivos na fauna, na flora e na saúde pública, promove a correta utilização. As lamas são provenientes de estações de tratamento de águas residuais domésticas, urbanas, de atividades agropecuárias, de fossas sépticas ou outras de composição similar.

Aprovado pelo **Decreto-Lei n.º 178/2006**, de 5 de setembro a operacionalização, tratamento e armazenagem são licenciadas nos termos dos artigos 27.º a 31.º do regime geral da gestão de resíduos. O encaminhamento, processamento do tratamento e o destino final dos efluentes pecuários, são certificados por alguns métodos tal como a utilização própria ou transferência para terceiros reforçando a circularidade e a valorização agrícola, outra possibilidade é o tratamento e posterior descarga nas massas de água ou aplicação no solo, nos termos do regime de utilização dos recursos hídricos. Também se considera

o tratamento em unidade técnica de efluentes pecuários, uma unidade de produção de fertilizantes orgânicos ou uma unidade de transformação de subprodutos (UTS) animais, tratamento em unidade de compostagem ou de produção de biogás O tratamento em unidade de tratamento térmico ou de produção de energia ou de materiais, com ou sem recuperação de energia térmica gerada pela combustão, também é estabelecido como possibilidade.

O **Decreto-Lei n.º 102-D/2020**, redige a aprovação do regime geral da gestão de resíduos, o regime jurídico da deposição de resíduos em aterro e modifica o regime da gestão de fluxos específicos de resíduos, transpondo as Diretivas (UE) 2018/849, 2018/850, 2018/851 e 2018/852. Classifica e designa como resíduo agrícola, o resíduo com origem na exploração agrícola e/ou pecuária ou similar. Para o seu licenciamento, estabelece a obrigatoriedade de cumprimento de requisitos descritos num plano de gestão de efluentes pecuários que terá de ser deferido. No presente diploma são descritas as condições para se proceder ao licenciamento de uma unidade de biogás ou compostagem de efluentes pecuários, em instalações pecuárias autónomas ou anexas a uma exploração pecuária. O licenciamento de unidades técnicas de efluentes pecuários que incorporem resíduos, é realizado em detrimento do regime de exercício da atividade pecuária, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 81/2013, de 14 de junho, que será mencionada no decorrer do presente documento, sujeito à emissão de parecer vinculativo pela entidade competente para o licenciamento do tratamento de resíduos nos termos do artigo 60.º Em relação à matéria dos resíduos, a referida atualização do quadro jurídico da União Europeia, é fundamental proceder à revisão do Regime Geral da Gestão de Resíduos (RGGR), aprovado pelo Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro, do regime jurídico da deposição de resíduos em aterro, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 183/2009, de 10 de agosto, e do regime jurídico da gestão de fluxos específicos de resíduos, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 152-D/2017, de 11 de dezembro, aos quais importa articular atenta a interdependência entre os respetivos regimes.

O regime de utilização dos recursos hídricos e da emissão dos respetivos títulos foi estabelecido pelo **Decreto-Lei n.º 226-A/2007**, de 31 de maio, em consonância com a Lei da Água, aprovada pela **Lei n.º 58/2005**, de 29 de dezembro, sob jurisdição da APA (Agência portuguesa do ambiente). O Decreto-Lei n.º 226-A/2007 determina que a descarga de águas residuais no meio hídrico está submetida a licenciamento efetuado pelas administrações de região hidrográfica (ARH), ao abrigo do n.º 2 do Artigo 57º. Os princípios gerais de licenciamento, autocontrolo, inspeção e fiscalização da rejeição de águas residuais na água, são determinados nos Artigos 3º, 5º, 36º a 40º.

A Classificação Portuguesa das Atividades Económicas (CAE), classifica o sector suinícola com a CAERev.3 n.º 01460, é classificada segundo o **Decreto-Lei n.º 381/2007**, 14 de novembro.

A nível europeu e nacional foram estabelecidos compromissos em detrimento do Protocolo sobre Registos de Emissões e Transferência de Poluentes (PRTR), de acordo com **Decreto-Lei n.º 127/2008**, de 21 de junho. Os referentes registos contêm dados

informativos acerca das emissões nas várias vertentes, ar, água e solo, e ainda a quantidade de resíduos perigosos e não perigosos, provenientes de diversas atividades industriais. No caso em análise em relação à categoria de produção suínicola, esta é classificada de intensiva mediante a capacidade instalada, isto é, com capacidade para 2000 ou mais porcos de engorda (de mais de 30kg), ou 750 porcas reprodutoras, estes valores compreendem o número máximo de animais que o espaço da instalação suporta. É exigida ao operador a concretização de um relatório de emissões anuais, que deverá constar os valores de emissão de fontes pontuais e difusas, e ainda os valores de emissão das águas residuais destinadas a tratamento fora da instalação.

**O Decreto-Lei n.º 33/2017** assegura a execução e certifica o cumprimento das disposições do Regulamento (CE) n.º 1069/2009, que esclarece as regras sanitárias referente a subprodutos animais e produtos derivados que não se designam ao consumo humano.

**O Decreto-Lei n.º 127/2013, de 30 de agosto**, transpõe para o direito nacional a Diretiva relativa às Emissões Industriais, revogando o Decreto-Lei n.º 173/2008, de 26 de agosto e transpondo a Diretiva n.º 2010/75/UE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 24 de novembro de 2010. Aplicável à prevenção e ao controlo integrados da poluição (**PCIP**), determina o **Regime de Emissões Industriais**, as normas e regras com o intuito de evitar e ou minimizar as emissões para o ar, a água e o solo e a produção de resíduos, com a finalidade de proteger a integridade do ambiente no seu todo. Neste sentido, refere o estabelecimento de medidas, definidas como as Melhores Técnicas Disponíveis (MTD), ou *best available techniques* (BAT), tendo como referência os valores limite de emissão (VLE). É observável no anexo I deste diploma as atividades englobadas, incluindo as instalações para a criação intensiva de suínos com mais de 2000 lugares para porcos de produção (de mais de 30kg) ou 750 lugares para porcas.

O Decreto-Lei n.º 214/2008, de 10 de novembro, alterado pelos Decretos-Leis n.os 316/2009, de 29 de outubro, 78/2010, de 25 de junho, 45/2011, de 25 de março, 107/2011, de 16 de novembro, e 59/2013, de 8 de maio, define o regime do exercício da atividade pecuária (REAP), nas explorações pecuárias, entrepostos e centros de agrupamentos, tal como o regime a aplicar às atividades de gestão, por valorização ou eliminação, dos efluentes pecuários, anexas a explorações ou em unidades autónomas. **O Decreto-Lei n.º 81/2013**, de 14 de junho resulta da alteração dos Decretos-Leis anteriormente mencionados, vem estabelecer o novo regime do exercício da atividade pecuária (**NREAP**) visa analisar o relatório final, dar resposta às necessidades de adaptação das atividades pecuárias às normas ambientais, à gestão dos efluentes pecuários, salvaguardar a segurança de bens, pessoas e a sanidade e bem-estar animal. Vem efetivar a regularização dos procedimentos de licenciamento, ajuste das edificações das explorações pecuárias às normas de ordenamento do território e urbanísticas em vigor, vem também agilizar os procedimentos e o sistema de informação. **O Despacho n.º 7276/2012**, de 17 de maio, publicado no Diário da República, 2.ª série, n.º 102, de 25 de maio de 2012,

criou o Grupo de Trabalho SIMREAP, com o propósito de harmonizar os critérios de aplicação do REAP, elaborando o diagnóstico dos constrangimentos à aplicação da legislação atual e propor alterações legislativas se necessárias, para tal apresentou um relatório final. É dado relevo à necessidade do seu criterioso cumprimento dado que as áreas, que se situam maioritariamente em meio rural, consignadas à proteção da natureza ou condicionadas com servidões ou restrições de utilidade pública (Reserva Agrícola Nacional, Reserva Ecológica Nacional, Rede Natura 2000, domínio público hídrico e outras).

A **Portaria n.º 636/2009**, de 9 de junho, vem complementar o Decreto-Lei anteriormente proferido, reforça o enquadramento sustentável e social dos produtores pecuários, estabelecendo as normas regulamentares referentes às atividades de detenção e produção pecuária ou complementares de animais da espécie suína. Neste âmbito, as explorações de suinicultura são categorizadas mediante a dimensão e composição do efetivo pecuário, localização e sistema de exploração.

Relativamente à gestão dos efluentes com origem na atividade pecuária a **Portaria n.º 631/2009**, de 9 de junho também tem muita relevância pois estabelece as normas regulamentares para a execução de uma gestão correta dos efluentes pecuários, dando ênfase à necessidade de respeitar as regras impostas ao transporte, armazenamento, técnicas de tratamento, valorização transformando em fertilizante agrícola, às questões sanitárias adjacentes ao processo, ou à sua correta eliminação. Evidencia que este regime deve ser aplicado em unidades autónomas ou anexas a explorações pecuárias, designadamente as explorações agrícolas, as unidades técnicas, de compostagem e de biogás.

Concomitantemente, esta portaria é articulada com os Decretos-Leis anteriormente enumerados, a Lei da Água, decreto-lei 130/2012, de 24 de setembro, e respetiva legislação complementar e o regime geral da gestão de resíduos, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro. Bem como as regras definidas no Regulamento (CE) n.º 1774/2002, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 3 de Outubro, acerca das questões envolventes dos subprodutos de origem animal.

Os organismos responsáveis o Governo, pelos Ministros do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional e da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.

“O processamento dos efluentes pecuários numa exploração pecuária pode ser considerado como uma melhor técnica disponível (MTD), nos termos do documento de referência [BREF — Best Available Techniques (BAT) REference] relativo a «criação intensiva de aves de capoeira e suínos», desde que sejam asseguradas a disponibilidade de terreno, a necessidade local de nutrientes, o apoio técnico na sua utilização, as possibilidades de comercialização da energia ecológica e as demais normas regulamentares aplicáveis.”

A responsabilidade em implementar a presente portaria é do titular dos tipos de atividades ou instalações seguintes:

- ✓ Exploração pecuária produtora de efluentes pecuários em regime intensivo, das classes 1 (sujeita ao regime de autorização prévia) e 2 (sujeita ao regime de declaração prévia), com uma quantidade de produção de efluente superior a 200 m<sup>3</sup> ou 200 t por ano;
- ✓ Exploração agrícola autorizada a efetuar valorização agrícola de efluentes pecuários em quantidade superior a 200 m<sup>3</sup> ou 200 t por ano;
- ✓ Exploração agrícola autorizada a efetuar valorização agrícola de produtos derivados da transformação de subprodutos de origem animal ou dos fertilizantes que os contenham;
- ✓ Unidade técnica de efluentes pecuários, unidade de compostagem ou de produção de biogás de efluentes pecuários;
- ✓ Unidade de tratamento térmico de efluentes pecuários.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Tratamentos convencionais versus processos de oxidação avançada

Tem-se vindo a constatar que algumas substâncias nocivas, não são passíveis de serem tratadas biologicamente. Estas são caracterizadas por serem quimicamente estáveis, sendo que a mineralização completa dificilmente ocorre. Um tratamento de efluentes eficiente numa perspetiva de reutilização de água deve englobar a mineralização dos contaminantes orgânicos e a conversão das moléculas alvo num estado de oxidação mais estável, água e dióxido de carbono, aniões inorgânicos oxidados ou em moléculas mais simples que podem ser degradadas facilmente e posteriormente removidas biologicamente. (Ameta et al. 2018) (Kanakaraju et al., 2018)

Neste contexto, os efluentes provenientes de suinicultura, contêm poluentes persistentes, compostos biorefratários, como antibióticos, hormonas, nutrientes, compostos quelantes que podem promover a solubilidade de metais pesados (Domingues, et al. 2021), ou seja, os processos de oxidação avançada são uma possível solução para a remediação do mesmo.

Como foi evidenciado anteriormente os tratamentos convencionais como por exemplo os processos biológicos, apresentam baixos custos e são eficazes na remoção de matéria orgânica. Contudo são ineficientes na presença de cargas orgânicas fortes e compostos de elevada toxicidade. Os tratamentos físico-químicos, como a adsorção, filtração, floculação, carvão ativado e permuta iónica de resinas que, apesar de serem tratamentos mais baratos, requerem a integração de um tratamento posterior complementar, por serem insuficientes no tratamento dos constituintes presentes nos efluentes agroindustriais, culminando num processamento mais moroso e por conseguinte mais dispendioso (Ameta et al. 2018). Corroborando o que foi descrito, os processos físico-químicos enumerados são viáveis para a remoção de sólidos suspensos e diminuição da carga orgânica, no entanto, são tratamentos que acarretam algumas desvantagens como a produção elevada de lamas, tratamento complexo e dispendioso das mesmas, ineficiência na remoção de cor e de compostos de elevada toxicidade. (Sreeja et al 2016)

Segundo a comunidade científica, as tecnologias convencionais mais eficientes no tratamento dos efluentes suinícolas são dois tratamentos adjuvantes, a separação física da parte sólida da líquida, dada a constituição fortemente densa, devido à presença de feno e resíduos da alimentação dos animais e posterior digestão anaeróbia. Este último tratamento categorizado como sendo secundário e biológico, remove eficazmente matéria orgânica biodegradável, os agentes patogénicos e reduz a libertação de GEE dada a valência de produzir biogás, que pode ser usado para gerar energia elétrica ou térmica (Khalili et al.,2019 Pramanik et al.2019). Este tem como vertente valorizar os subprodutos, a parte sólida resultante pode servir de composto e a parte líquida para irrigação dos solos (Santonja et al.,2017). Não obstante, para atingir níveis de depuração

aceitáveis, esta complementaridade não é suficiente necessitando de tratamentos adicionais para remover a carga orgânica sobranete, para além que com o aumento do caudal e da carga subjacente a este tipo de efluente leva a que haja necessidade de tempos de retenção e áreas elevadas, algo que é pouco acessível para os trabalhadores deste setor, culminando num aumento no investimento e dos custos do processo operativo. (Van et al., 2020)

Nesta medida, os POA também possuem algumas desvantagens como custo elevado, consumo de energia ou reagentes, no entanto, fazendo uma análise global, prevalecem as vantagens como a degradação de contaminantes dissolvidos em água, eliminação eficiente de poluentes persistentes e complexos (Paździor et al, 2019), isto é, recalcitrantes, versatilidade na aplicabilidade do tratamento, dado que se aplica a vários tipos de efluente, a redução da toxicidade (Boczka et al, 2017), a eliminação de agentes patogénicos (Ge et al, 2019), o aumento da biodegradabilidade (Babu et al, 2019) que por norma requerem menos consumo energético relativamente aos processos de oxidação direta (Ameta et al. 2018).

Desta forma, o ideal é integrar os tratamentos convencionais com os POA complementando o tratamento, tornando-o mais efetivo na despoluição do efluente.

Na prática, os POA são mais eficientes quando utilizados como tratamento preliminar, ou na depuração final, antes do efluente ser descarregado nos recursos hídricos ou reutilizado. (Boczka et al, 2017)

Glaze et al. (1987) definia os POA como o tratamento da água produzindo radicais muito reativos, com elevado poder oxidativo com o intuito de degradar poluentes a temperatura e pressão ambiente.

Os POA são tecnologias que geram radicais hidróxilo, que interagem com a matéria orgânica oxidando-a, ou seja, degradando-a, culminando em moléculas mais simples. A classificação dos POAs convencionais é baseada na fonte que gera radicais hidróxidos. (Ameta et al 2018)

O processo oxidativo converte os poluentes em composto intermédios ou, se ocorrer a mineralização, em  $H_2O$  e  $CO_2$ . (Kanakaraju et al, 2018). Como foi anteriormente reiterado, estes tratamentos podem ser cruciais na regularização do CQO,  $CBO_5$ , cor, turbidez, que são alguns dos parâmetros legais a ter em consideração na avaliação da possibilidade de descarga para o meio hídrico.

### 3.2. Processo de Fenton: homogéneo e heterogéneo

Os POA são comumente aplicados no tratamento de águas residuais agroindustriais, atuam na medida em que melhoram a biodegradabilidade, reduzem a toxicidade, removem a cor e promovem a mineralização dos poluentes orgânicos. (Martins et al., 2010) O processo de Fenton e foto-Fenton inserem-se nos POA pois têm a mesma linha de atuação, estes processos têm se destacado em termos de eficiência

energética, no baixo custo e na não seletividade das espécies oxidantes. (Ameta et al. 2018) (Ribas et al., 2003) Têm vantagens relativamente aos restantes POA pois não requerem equipamento sofisticado e os reagentes não são dispendiosos, (Ribeiro et al 2015) são ecologicamente viáveis pois utilizam menos quantidade de químicos perigosos recorrendo a químicos presentes na natureza, com renovação cíclica, requerendo menos concentração de químicos, (Ameta et al. 2018) para além do facto de não necessitarem de energia para dar início à reação. (Ribeiro et al, 2015).

Por outro lado, também acarretam desvantagens como no caso do processo de Fenon cujo consumo de  $Fe^{2+}$  é mais rápido do que a sua regeneração, apresentam um intervalo de pH ótimo de operação limitado, a existência da possibilidade de gerar espécies de ferro complexas, produção de lamas secundárias e o consumo elevado de  $H_2O_2$ . (Ribeiro et al, 2015; Pignatello et l. 2006). A limitação do intervalo a considerar na aplicação do pH deve-se ao facto de em condições neutras a eficiência do processo decrescer, devido à presença de  $Fe^{3+}$  insolúvel reduzindo a capacidade do  $H_2O_2$  em decompor a matéria orgânica, isto é o ião de ferro começa a precipitar resultando em lama ferrosa (Pignatello et al.,2006).

O processo de Fenton pode ser homogéneo ou heterogéneo, dependendo do estado físico do catalisador e da solução, como o próprio nome indica quando o processo é heterogéneo há uma diferenciação visível entre o catalisador e o efluente, enquanto no processo homogéneo tal não se verifica, ficando a solução homogeneizada. O Fenton homogéneo é mais convencional dado que o heterógeno é uma versão alterada. Esta diferença representa um impacte significativo no rendimento do processo de Fenton no que toca à degradação da matéria orgânica presentes em efluentes reais (Domingues et al.,2021).

A interação entre o reagente de Fenton e os componentes a degradar no processo homogéneo, implica catalisadores solúveis, sais de ferro, como por exemplo sulfato de ferro, cloreto de ferro e nitrato de ferro. Assim, os próprios efluentes e catalisadores contêm alguns aniões, com base em algumas investigações pode influenciar o rendimento global da reação. Não desvalorizando que no computo geral o processo homogéneo apresenta um desempenho mais positivo, contudo, este processo possui desvantagens a principal é a produção de lamas ferrosas, que implica um tratamento posterior complicado. Usualmente a quantidade de ferro introduzida é acima à legalmente decretada, 2mg/L, logo para descarregar nos meios hídricos ou proceder ao tratamento biológico posterior há que para recuperar o ferro, para tal umas das etapas do procedimento é alcalinizar o efluente depois do tratamento levando à precipitação do ferro na forma de  $Fe(OH)_3$  e alguma matéria orgânica coagulada. Em suma, a dificuldade reside na recuperação do ião de ferro solubilizado no efluente tratado, culminando em lamas ferrosas que necessitam de gestão ambiental. (Ai Ni Soon et al., 2011). Por norma, este fenómeno é agravado devido à gestão do fim de vida destas lamas que ou têm como destino o aterro após um processo de secagem, e o facto dos catalisadores serem de difícil recuperação e como tal reutilizáveis. (Cao et al.,2009) Para minimizar a formação de lamas ferrosas, há duas linhas de ação que atenuam estas vicissitudes, o uso de

catalisadores heterogéneos, sólidos (Domingues et al.,2019) e a reutilização do ferro contido nas lamas. Estas lamas são posteriormente removidas após a sedimentação.

Diversos estudos, testaram a possibilidade de usar diretamente lamas de ferro como catalisador para tratamentos posteriores (Kishimoto et al., 2013). Para minimizar o desperdício e os custos de operação a permuta iónica é um tratamento promissor na recuperação do ferro dissolvido, desta forma ao recuperar o catalisador este pode ser inserido no processo de Fenton, favorecendo a circularidade do processo. Como o nome sugere, esta técnica baseia-se na permuta de iões de ferro em fase líquida, com iões  $H^+$  da superfície do sólido, numa relação estequiométrica que assegura a estabilidade do sólido e do líquido (Domingues et al.,2020a; Bolobajev et al.,2014).

Fazendo uma análise comparativa, tendo em consideração estas desvantagens, o uso de catalisadores heterogéneos torna-se mais indicado para o estudo em questão. Neste âmbito, as principais vantagens do processo heterogéneo são a maior facilidade em separar o catalisador da solução, o facto de ser menos nocivo para o ambiente e menor produção de lamas ferrosas. (Sreeja et al., 2016) O uso do catalisador heterogéneo permite que a reação despolete em pH mais elevados. (M<sup>o</sup> Arimi et al., 2020)

Para manter uma abordagem holística há que considerar algumas condicionantes, como a menor eficiência na aplicação de catalisadores heterogéneos que pode ser causada pela adsorção de agentes inibidores que bloqueiam desta forma as zonas ativas. (Domingues et al.,2021) No processo heterogéneo, os passos físicos conjuntamente com as alterações químicas ocorrem na superfície do catalisador, nas zonas ativas, onde a transferência de massa das moléculas dos reagentes é de adsorção limitada. No final da reação os produtos são desorvidos e abandonam as zonas ativas para que novos reagentes se agreguem na superfície e reajam. (Sreeja et al., 2016) Uma das vicissitudes da reação Fenton heterogéneo é a possível adsorção irreversível de carbono na superfície do catalisador, abrindo precedente para a desativação do mesmo, prejudicando a sua eficácia.

Em suma, a atividade catalítica dos materiais heterogéneos vai enfraquecendo após algum uso continuado, devido à lixiviação do ferro e/ou o declínio das zonas ativas do catalisador (Bolobajev et al. 2014). O caso de estudo realizado por Martins e Quinta-Ferreira (2011) teve como objetivo comparar o desempenho do processo de Fenton heterogéneo e homogéneo, aplicado num efluente agroindustrial, real, proveniente da indústria do azeite. Após análise dos resultados, constatou-se que a eficácia na remoção do CQO foi de 70% para o processo homogéneo e 20 % heterogéneo. A redução do rendimento do processo heterogéneo pode ter como justificação a adsorção de agentes inibidores como por exemplo, carbono e metais. Esta condicionante prende-se pelo facto de parte do carbono não ser oxidado, ficando adsorvida na superfície sólida do ferro, que conduz à obstrução das zonas ativas constituintes da superfície catalítica.

Existem variantes do processo de Fenton tal como, o foto-Fenton, electro-Fenton, foto-electro-Fenton, sono-Fenton, sono-electrofenton, Fenton híbrido, entre outros (Goi e Trapido, 2002).

### 3.2.1. Fenton heterogêneo: Catalisadores utilizados nesta dissertação

Numa perspetiva de economia circular, nesta dissertação pretende-se estudar a possibilidade de usar como catalisadores sólidos no processo de Fenton, resíduos ricos em ferro e materiais naturais.

A *red mud* (RM) é um subproduto inorgânico sólido proveniente de uma indústria metalúrgica, a que foi utilizada na experiência é oriunda da Grécia, produz alumina, ( $Al_2O_3$ ) a partir da digestão de bauxite e soda cáustica pelo processo de Bayer. (Bolan et al., 2014) (Sutar, 2014).

Fazendo um balanço quantitativo, segundo a Organização Internacional de Alumínio por cada tonelada de alumina produzida aproximadamente 1 a 1,5 toneladas de RM são libertadas. Em 2020, produziu-se em termos globais 133 Mt de alumina gerando 175 Mt de RM.

Em termos da sua constituição física, de acordo com a distribuição da dimensão das partículas, trata-se de um material bastante fino tem uma área superficial considerável, devido à sua porosidade. (Wang and Liu, 2012). Por norma, costuma apresentar uma consistência lamacenta, tendo 10 a 30% de sólidos. (Milačič et al., 2012) A área em contacto com o efluente a tratar é um parâmetro relevante, segundo um estudo experimental a área superficial da RM ronda os  $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ . (Domingues et al., 2020)

É rico em constituintes metálicos como o Al e óxidos de ferro,  $FeO_x$ , que lhe confere a cor vermelha. (Wang et al., 2008a). O seu comportamento alcalino e constituição química pode acarretar consequências pouco desejáveis para o ambiente, para mitigar este impacte, têm-se reunido esforços no sentido de remediar e valorizar este resíduo, devido à sua capacidade de adsorção. Os impactes negativos implícitos são a contaminação das reservas hídricas degradando a qualidade de vida dos animais que nelas habitam, contaminação dos solos e devido à suspensão de partículas no ar pode ter implicações da saúde humana (Sutar, 2014).

A comunidade científica tem-se focado em encontrar alternativas para valorizar as potencialidades deste subproduto, com o intuito de o voltar a introduzir no setor industrial e mitigar as impactes negativas. Há investigações que têm como premissa a valorização das suas características físicas e químicas, sendo a RM uma fonte de ferro, encontram-se alguns estudos para recuperar o ferro nela contido, outra vertente será para produzir cimento a baixo custo, remediação e melhoria da qualidade dos solos, como por exemplo o aumento do pH e sorção de cádmio. (Bolan et al., 2014; Garau et al., 2007). Também se faz uso das suas propriedades como catalisador, para o tratamento de efluentes agroindustriais, como por exemplo na indústria do azeite (Domingues et al., 2019; Gomes et al., 2018).

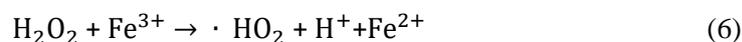
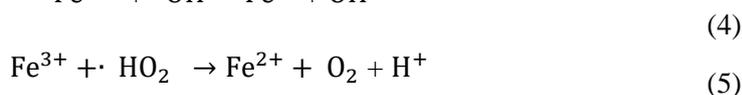
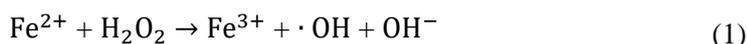
Os catalisadores utilizados provenientes da natureza foram, a pedra vulcânica preta, dos Açores e a pedra vulcânica vermelha, das Canárias, PVP e PVV, respetivamente. São tipicamente encontrados em regiões próximas de atividade

vulcânica, têm a vantagem de existirem em abundância e caracterizam-se por ser catalisadores de baixo custo. Martins et al., (2014a) e Domingues et al. (2020), investigaram e empregaram pedras vulcânicas na descontaminação de efluentes produzidos da indústria do azeite. Os catalisadores utilizados provenientes da natureza foram, a pedra vulcânica preta, dos Açores e a pedra vulcânica vermelha, das Canárias, PVP e PVV, respetivamente. São tipicamente encontrados em regiões próximas de atividade vulcânica, têm a vantagem de existirem em abundância e caracterizam-se por ser catalisadores de baixo custo. As limalhas de ferro resultam de resíduos produzidos na construção civil. Sendo consideradas um resíduo a sua utilização também está assente nos princípios da circularidade. As limalhas de ferro pressupõem maior percentagem de ferro nelas contidas. Martins et al. (2013) aplicou este catalisador em efluentes provenientes da indústria do azeite.

### 3.2.2. Interações químicas envolvidas no processo de Fenton

O processo de Fenton foi reportado pela primeira vez em 1894 pelo H. J. Fenton, em condições de meio ácido, estudo da oxidação do ácido tártrico em ácido dihidroximaleico, na presença de peróxido de hidrogénio, o agente oxidante e iões de ferro,  $Fe^{2+}$ , enquanto catalisador. Observou-se e deu-se relevo ao potencial oxidativo do peróxido de hidrogénio,  $H_2O_2$ . (Haber and Willstaetter, 1931; Rakshit et al., 2018)

As reações envolvidas no processo são:



Observando a equação química (1) e em detrimento do mecanismo de Haber e Weiss, 1930, a reação de Fenton resulta da introdução do peróxido de hidrogénio,  $H_2O_2$  em contacto com o ião de ferro,  $Fe^{2+}$ , devido à ação catalítica do ferro é decomposto para gerar radicais hidroxilo,  $\cdot OH$ , radicais oxidantes que vão atuar no poluente, promovendo desta forma a mineralização dos compostos refratários presentes no efluente. Estes radicais apresentam um elevado poder oxidativo e por possuírem um comportamento não seletivo reagem com matéria orgânica, ou seja, substâncias compostas por cadeias ou

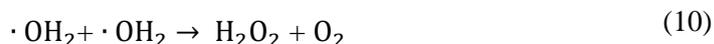
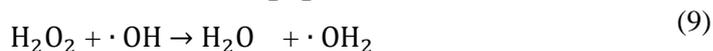
anéis de carbono e que contêm na sua constituição elementos como o oxigénio, azoto entre outros (Pa'zdziór et al, 2019; Boczkaj et al., 2017; Domingues et al.,2021).

### 3.2.2.1. Influência dos parâmetros operatórios

O desempenho do processo de Fenton depende de vários parâmetros operatórios como o pH, temperatura, radiação, concentração de ferro e peróxido de hidrogénio. A monitorização e otimização da razão  $H_2O_2/Fe^{2+}$  é relevante de modo a resultar numa boa biodegradabilidade e reduzir o peróxido residual. Por outro lado, esta razão tem que ser otimizada de maneira a reduzir o potencial efeito *scavenging*.

Durante a decomposição de  $H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}$  é oxidado a  $Fe^{3+}$  e reduzido a  $Fe^{2+}$ , ou seja, o catalisador é regenerado, como ilustra a equação (5) (Kanakaraju,et al., 2018). Contudo,  $Fe^{2+}$  deve ser usado com prudência devido à possibilidade de reagir com os radicais gerados, produzindo  $Fe^{3+}$ , atuando desta forma como *scavenger* dos radicais hidróxilo, provocando uma diminuição da remoção dos poluentes, este fenómeno é justificado pelo facto dos radicais hidroxilos serem consumidos para serem transformados noutras substâncias menos eficientes no processo oxidativo, os radicais hidroperoxilo e água, equações (2) e (6) (Litter et al., 2010 e M'Arimi et al., 2020; Ameta et al., 2018). Para além que a utilização desnecessária de ferro tem custos inerentes e pode ser outra fonte de poluição. Outros metais podem ser usados para superar as desvantagens acopladas a esta tecnologia.

Outra forma de evitar *scaveging*, é dosear a quantidade de peróxido de hidrogénio a introduzir. Existe uma quantidade ótima deste reagente dependendo das condições operatórias uma vez que, pequenas quantidades levam à produção diminuta de radicais hidroxilo o que pode diminuir a eficiência de degradação dos poluentes e em quantidades excessivas pode formar radicais menos reativos, como o  $HO_2$ , decompondo-se em  $H_2O$  e  $O_2$ , reduzindo desta forma a eficiência desta metodologia, como se pode verificar nas equações seguintes (Gagol et al., 2018 e Prieto-Rodríguez et al., 2013):



Em suma, torna-se crucial dosear as concentrações do agente oxidante e catalisador por forma a minimizar a probabilidade da ocorrência de *scavenging* maximizando a eficiência do processo de depuração.

Tendo presente as equações (1) e (6), que representam as reações principais envolvidas no processo de Fenton, segundo a literatura outro fator fulcral na rentabilização do processo é o ajuste de pH.

Quando o pH é baixo o efeito scavenging do  $\cdot OH$  pelo  $H^+$  intensifica-se, por outro lado a pH elevado a propensão para ocorrer hidrólise e precipitação de  $Fe^{3+}$  na solução aumenta resultando numa diminuição da capacidade catalítica da reação de Fenton. A metodologia de Fenton convencional não será a mais rentável para degradar poluentes orgânicos (Nieto et al., 2011; Hodaifa et al., 2013).

Há que balizar o intervalo ideal de pH, a velocidade de reação é mais rápida a pH ácido, aproximadamente 3, tal afirmação advém do facto da diminuição de pH aumentar a solubilidade do ferro levando ao favorecimento da produção de radicais, aumentando o poder oxidativo do processo (eq. (1)). Por conseguinte, o aumento do pH provoca o aumento da concentração dos aniões  $OH^-$ , o que pode culminar na precipitação de  $Fe(OH)_3$ , diminuindo a concentração de ferro disponível (Ltaïef et al., 2017; Manenti et al 2015)



Outro aspeto a ter em consideração é a influência que o pH tem na dosagem do peróxido de hidrogénio dado que o pH tendendo para ambientes mais neutros pode induzir a degradação do  $H_2O_2$  em  $O_2$  e  $H_2O$ . Estudos realizados anteriormente concluem que o tratamento atinge o seu rendimento máximo em pH que se aproximam de 2.8, 3 (Barbusinski, 2009). No final há que neutralizar o efluente adicionando uma base, o que leva à problemática anterior, diminuindo a acidez do meio o potencial oxidativo diminui levando à formação de complexos  $Fe(OH)_3$ , ou seja, a problemática reside na possibilidade destes complexos precipitarem.

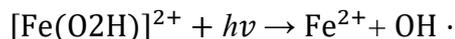
### 3.3. Foto-Fenton

O processo foto-fenton, que é uma variante do processo de Fenton, pode ser uma mais-valia na minimização de algumas vicissitudes associadas ao tratamento tal como a produção de lama ferrosa pois a incidência da luz estimula a produção de radicais hidroxilo permitindo diminuir a dose de catalisador necessária. (Giri and Goldeer t al., 2014)

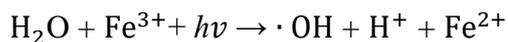
Tal deve-se à ação da radiação, precisamente dos fotões, que despoleta a fotólise do peróxido de hidrogénio, gerando mais espécies de radicais hidroxilo, equação (14), diminuindo desta forma o custo associado ao consumo do reagente, também acarreta a mais-valia de ter um tempo de reação inferior. No decorrer da reação de Fenton, o  $Fe^{2+}$  é oxidado conduzindo à acumulação de  $Fe^{3+}$ , influenciando negativamente a eficiência do processo, uma vez que, axiomáticamente, os iões  $Fe^{2+}$  são mais reativos na decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio, como indica a equação (15). Este processo contorna a problemática da regeneração do  $Fe^{2+}$  dado que, observando a equação (1) permite a foto-redução mais rápido dos iões de  $Fe^{3+}$  em  $Fe^{2+}$ , sob a forma de  $[Fe(OH)]^{2+}$ , equação (15), levando a que a regeneração do ferro se proceda mais

rapidamente. A incidência de radiação faz com que a componente metálica de  $[Fe(OH)]^{2+}$  seja excitada e estimule a transferência eletrônica regenerando o catalisador que decompõe o  $H_2O_2$  em radicais hidróxilo para degradar matéria orgânica. (Ameta et al., 2018; Pa'zdziur, et al., 2019; Ribeiro et al., 2015)

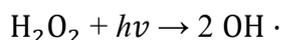
(14)



(15)



(16)



Sem descurar o critério de serem de baixo custo, os catalisadores devem preferencialmente ter na sua constituição materiais com facilidade na absorção de radiação, isto é, devem ser foto sensíveis. Graças ao aumento da foto atividade dos mesmos e da solubilidade dos complexos hidróxilo,  $[Fe(OH)]^{2+}$  em meio ácido, também o processo foto-Fenton verifica melhor desempenho.

Com base em algumas investigações, comparativamente ao processo de Fenton, o processo de foto-Fenton apresenta maioritariamente melhores resultados. No entanto, esta tecnologia também demonstra alguns contras, como o custo subjacente à fonte luminosa, como por exemplo o uso lâmpadas UV. A solução para esta condicionante pode passar pela incidência da luz solar, no entanto, nem sempre é suficiente, requerendo um backup caso falhe implicando a necessidade de se contruir e instalar um reator adequado, resultando em custos adicionais (Domingues et al., 2021).

### 3.4. Tratamentos coadjuvantes do processo de Fenton

#### 3.4.1. Coagulação

Nesta vertente, com base no universo científico analisado, nunca é demais reforçar que a integração e complementaridade de tratamentos, balançando os custos e a eficácia adquirida, usualmente é o curso mais rentável a tomar. Seguindo esta linha de raciocínio, selecionaram-se dois tratamentos a implementar que precedem o processo de Fenton. Os efluentes agroindustriais de uma forma geral possuem uma componente significativa de poluentes sólidos, isto é, partículas coloidais. Optou-se por integrar a coagulação de modo a ocorrer uma separação da parte poluente mais sólida, recorrendo-se à posterior sedimentação, para otimizar o tratamento, reduzindo a turbidez, a presença de nitrito, nitrato e amoníaco (Domingues et al., 2021).

A coagulação é um tratamento primário, físico-químico, que tem como intuito aglutinar as partículas coloidais de modo a resultarem em partículas de maior dimensão, precipitam, facilitando a separação da parte sólida da líquida. Este processo é pouco dispendioso, simples, requer pouca energia e tem alguma eficiência na redução de matéria orgânica (Lourenço et al., 2017; Ai et al., 2020).

Há vários coagulantes que podem ser empregues para o efeito, à base de composto como o alumínio e o ferro, são polímeros aniónico ou catiónicos, como por exemplo, PDADMAC, PAA, PAH. Os parâmetros que influenciam diretamente este processo e que tem vindo a ser testados e aprimorados são a velocidade de agitação, o pH, a dosagem do

coagulante, que estão inerentemente dependentes das características dos químicos introduzidos e a sua compatibilidade com a solução (Ai et al., 2020; Amaral et al., 2017).

### 3.4.2. Adsorção

Adsorção é um processo que envolve a transferência de massa de uma substância em estado gasoso ou líquido para uma superfície sólida. Por norma é um mecanismo reversível (Artioli, et al. 2008).

Quando uma substância colide com a superfície sólida os átomos ou moléculas que fazem parte da sua constituição atraem-na devido à energia residual despoletada por forças que estão em desequilíbrio. A adsorção pode ser categorizada por física e química. A adsorção física resulta da interação entre forças intermoleculares, que não são muito fortes dado a não ocorrência de alterações moleculares na superfície que adsorve nem na substância que é adsorvida culminando numa energia de adsorção baixa. Geralmente ocorre a baixas temperaturas, não seletivo, com tendência para uma boa taxa de adsorção. A adsorção química interfere com as ligações químicas, a adsorção ou libertação requer energia térmica e energia de ativação elevadas.

As diversas tecnologias que têm como objetivo tratar efluentes usualmente resultam na sequência de processos de adsorção física. As vantagens deste mecanismo são a sua simplicidade operativa, é pouco oneroso e a variedade de adsorventes possíveis de desempenhar esta função (Demiral and Güngör 2016; Ihsanullah et al. 2016; Aguayo-Villarreal et al. 2017).

Há diversas tipologias de agentes adsorventes implementados no tratamento de efluentes, a título de exemplo o carvão ativado, que pode ser produzido pela pirólise de quase todos os materiais carbonáceos. No entanto, para melhorar a prestação do mecanismo de adsorção, tem sido substituído por adsorventes à base de carbono, nano adsorventes, óxidos metálicos, hidróxidos, resinas, entre outros. A comunidade científica tem utilizado materiais carbonáceos para desenvolver compósitos à base de ferro com propriedades de adsorção e oxidação, deste modo, a adsorção deve-se ao carbono enquanto o processo de catálise deve-se à presença do ferro. Há materiais de baixo custo que têm tido algum relevo neste campo como a argila mineral, biomassa, resíduos de agricultura e subprodutos industriais, apesar de demonstrarem menor efetividade é possível favorecer a sua prestação a partir reajustes químicos e físicos (Duc et al. 2006; Wang et al. 2016). Um bom adsorvente é lhe circunscrito às seguintes características, elevada porosidade e área superficial específica (Hu et al., 2020).

Como já foi descrito no caso em estudo empregaram-se rochas vulcânicas e os subprodutos, red mud e limalhas de ferro. Avaliou-se o desempenho dos catalisadores fazendo teste de adsorção e realizando uma análise elementar.

O equilíbrio deste processo é descrito por equações denominadas por isotérmicas, por exemplo mais comumente a Langmuir e Freundlich, que quantificam o quanto de substância que está agregada à superfície em função da sua concentração de equilíbrio no fluido. Como a etimologia da palavra sugere são classificadas por isotérmicas porque os parâmetros dependem da temperatura dado que é o fator que afeta mais pronunciadamente

a adsorção. Este processo é fundamental na natureza dado que regula as trocas entre a atmosfera e hidrosfera, desencadeia o transporte de substâncias entre ecossistemas e outros mecanismos como as trocas iónicas e processos enzimáticos. (Artioli, 2008).

A comunidade científica tem enfatizado a sinergia entre a adsorção e os POA, o processo de Fenton inclusive. Estes processos apesar de degradarem poluentes orgânicos complexos nem sempre atingem a mineralização completa resultando em poluentes intermédios. Presentemente, algumas investigações têm-se se focado na integração de adsorção e a reação de Fenton na remediação de poluente recalcitrantes. A presença do adsorvente pode induzir a cristalização do óxido de ferro e por conseguinte amenizar a problemática associada ao processo de Fenton principalmente homogéneo, que é a redução da lama ferrosa. (Ramírez-sosa et al. 2013).

Há duas vertentes de atuação, uma o adsorvente também tem a função de catalisador que decompõe o  $H_2O_2$ , o caso em estudo enquadra-se neste mecanismo. A outra, o processo de adsorção é destinto do oxidativo. No processo Fenton heterogéneo podem ocorrer em ambas as vertentes no homogéneo a adsorção tem de ser integrada com o reagente. A figura 3.1. representa esquematicamente os ramos anteriormente descritos.

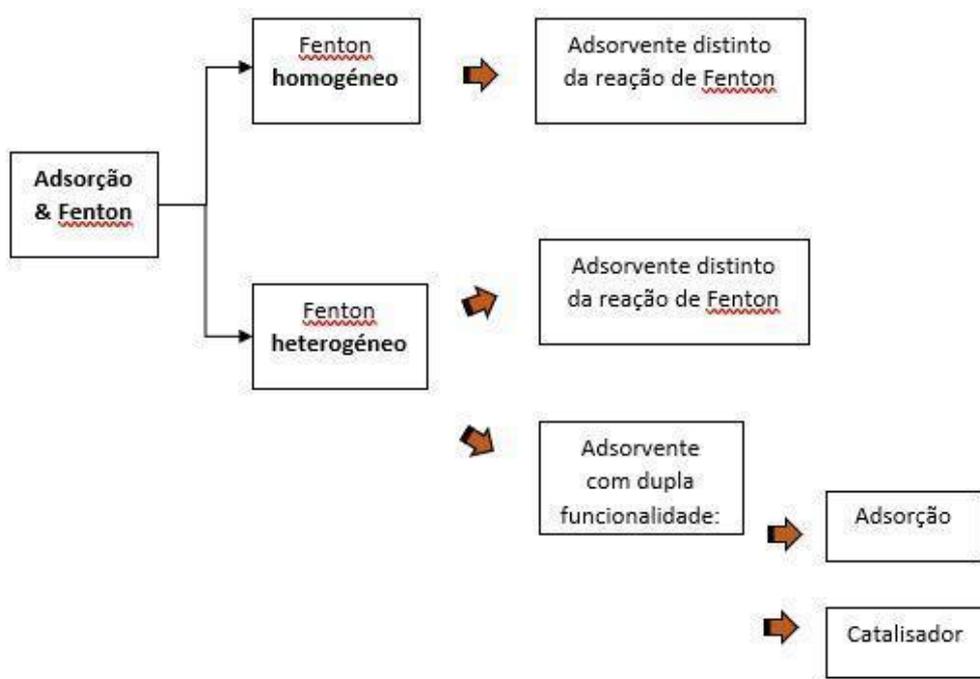


Figura 3.1.: Adsorção e Fenton (adaptado de Bello Raman, 2018)

## 4. ESTADO DA ARTE

Neste contexto, sendo a problemática a presença de componentes recalcitrantes presentes no efluente oriundo de uma indústria de suinicultura e a solução em estudo focar-se-á na aplicação do processo coagulação, adsorção e Fenton para remoção da matéria orgânica, foi realizada uma breve revisão bibliográfica, acerca desta temática. Apesar destes sistemas de tratamento ser bem descrito na literatura científica, verifica-se que não é tão vasta a aplicação deste processo em efluentes reais, sendo mais notória a sua implementação em efluentes sintéticos. As matrizes das águas residuais reais são bastante complexas o que pode culminar numa diminuição da sua eficiência (Wang et al, 2016). A presença de espécies inibidoras pode levar à ocorrência de *scavenging*, que pode ser amenizado em efluentes sintéticos. Não obstante, o estudo e a revisão bibliográfica focar-se-á na implementação do tratamento em efluentes reais, pois somente desta maneira será possível sugerir a utilização deste tratamento à escala real. Os processos físico-químicos aplicados *a priori* são a coagulação e a adsorção, sendo posteriormente complementado o tratamento com a aplicação do processo de oxidação avançada, o processo de Fenton. Tendo por base o panorama atual, far-se-á uma análise sucinta de investigações que estudaram aplicabilidade destes processos.

### 4.1. Coagulação

A coagulação é um processo coadjuvante visto complementar a depuração realizada por subsequentes processos implementados em efluentes que derivam de diferentes atividades. Os de origem suinícola são comumente de densidade elevada, devido a possuírem uma componente sólida com relativa expressão. A carga sólida é composta por detritos de estrume, resíduos alimentares etc. Como tal a aplicação deste processo beneficia no sentido de promover a separação da parte sólida da parte líquida. O desempenho deste tratamento neste tipo de efluente já foi vastamente investigado e avaliado.

A título de exemplo é a investigação realizada pelo autor Zagklis et al., (2012) que analisou a viabilidade da implementação da coagulação/floculação no tratamento de efluentes da indústria das tintas. Para otimizar este pré-tratamento, o estudo implicou testar vários polieletrólitos, inclusive o que será empregue na presente dissertação, PDADMAC, que conjugado com a implementação de reagentes químicos resultou numa redução de 93% da carga orgânica do efluente. Este estudo teve por base otimizar os parâmetros operatórios e testou o desempenho dos eletrólitos usando várias condições de pH, e várias concentrações de coagulante/floculante. Conclui-se que pHs mais básicos culminavam em reduções de CQO e COT do sobrenadante maiores. Para complementar este tratamento aplicou-se uma membrana de filtração.

Gabriel et al., 2019, avaliou a eficiência do coagulante orgânico de origem vegetal, o tanino no tratamento de efluentes despoletados pela criação intensiva de gado suíno. Os

testes laboratoriais avaliaram a concentração (1 e 16%) e o tempo (24, 48, 72, e 96 horas). Concluiu-se que o uso de tanino enquanto coagulante de origem vegetal, em efluentes com esta tipologia, apresentou resultados bastante positivos, reduzindo a turbidez, as concentrações de amoníaco, nitrito e nitrato, em pH neutro, à volta de 7, a separação da parte sólida da líquida resultou em parte líquida em aproximadamente 68%. Este método permite que a reutilização de água seja viável, culminando na minimização do consumo da mesma, reduzindo o volume da parte líquida dos resíduos que irão ser aplicados como fertilizantes.

Os autores Riano et al. 2014, estudaram a aplicação dos POA, Fenton e ozonização, para remediar um efluente composto por estrume da atividade suinícola, oriundo de uma estação de tratamento de uma quinta, onde foi submetido ao processo físico-químico, coagulação, e a fração líquida resultante foi implementado um processo biológico (nitrificação-desnitrificação).

Conclui-se que em vez da oxidação foi a coagulação o mecanismo fulcral para a depuração dos contaminantes. A ozonização implementada isoladamente teria degradado apenas 27% a 30% de CQOt, e somente 53 a 88% de remoção de cor. Também se analisou que o processo de Fenton tem dupla funcionalidade coagulação e oxidativa. No entanto, a degradação elevada atingida pelo processo de Fenton deve-se em grande parte não à componente oxidativa, mas à complementaridade dos processos coagulação e Fenton devido à ação dos iões de ferro adicionados (Cañizares et al., 2009). Constatou-se que a agregação das partículas começou depois de adicionar o peróxido de hidrogénio, se o ferro tivesse sido administrado *a priori*. Ou seja, a redução de CQOt e cor deve-se a ambos os mecanismo, coagulação e oxidação química causada pela combinação de  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$ .

Domingues et al. (2021a e 2021b), estudaram a eficácia deste processo, quando acoplado ao processo de Fenton, em efluentes despoletados pela atividade agroindustrial suinícola e do azeite. No estudo realizado o efluente originário da indústria do azeite, interpretando os valores obtidos do potencial zeta, concluíram que se tratava de um efluente aniónico e que a carga eletrónica aumentava com o aumento do pH. O efluente suinícola é também de natureza aniónica. Com o intuito de neutralizar a camada dielétrica, selecionaram um coagulante catiónico, PDADMAC, que tem um peso molecular elevado. Analisaram a influência que a variação do pH tem na sedimentação da carga orgânica. Colocou-se uma pequena concentração de coagulante (5mg/L) e ajustou-se o pH da solução, foram realizadas várias testagens desde o ácido até ao mais básico, (2 a 12), com e sem o coagulante. Interpretando os resultados, concluiu-se que este parâmetro condiciona a eficiência da separação sólido líquido, na medida em que o aumento do pH aumenta a remoção do CQO. O tratamento apresentou melhor resultado no intervalo de pH entre 9 e 12. Seguidamente procedeu-se à fixação do pH e variação da concentração de coagulante a introduzir. Enquadrando os custos e eficiência, optou-se por definir pH 9, dado que maior pH requer maior concentração de reagentes. Depois de testes subsequentes direcionarem para um valor ótimo, no âmbito de economizar o coagulante, adicionou-se o mesmo em duas fases obtendo-se uma remoção CQO, de 15 %, superior

ao obtido aquando da injeção do referido polieletrólito em uma só fase, correspondendo à introdução de 20 + 20 mg/L de coagulante (Domingues et al., 2021 (a)). Procedeu-se de igual forma na análise no efluente suinícola. Após os testes laboratoriais definiu-se que pH seria o natural, do efluente, 7, visto que nos restantes pHs a remoção do CQOs não se destacou, e deste modo economiza-se os reagentes necessários ao reajuste.

Teorizando o que foi anteriormente referido, a ilação que se retira é que o pH e a concentração de coagulante a aplicar são parâmetros com extremo impacto no desempenho da coagulação. Em moldes gerais o aumento do pH aumenta a carga aniónica reforçando a neutralização consequentemente aumenta a separação líquido sólido. Para concentrações muito elevadas de coagulante a remoção de CQO começa a decrescer dado o polieletrólito ser um componente orgânico contribuindo para o CQO presente na amostra (Iakovides et al., 2016).

## 4.2. Adsorção

A combinação da adsorção e Fenton propicia a depuração de contaminantes refratários presente nos efluentes, a complementaridade de vários processos aglutinando falhas que isoladamente poderiam ter. Um dos principais problemas dos efluentes agroindustriais, e em particular os de origem suinícola, é a agravante de na sua constituição constarem a presença de poluentes persistentes. Para tal fez-se uma breve revisão de estudos que emparelharam adsorção e o processo oxidativo Fenton para degradar poluentes desta natureza. O intuito é analisar a eficácia e ecleticismo de poluentes que estes tratamentos podem alcançar.

Lyu et al. (2016) investigou e integrou, em fases distintas, a adsorção e oxidação de Fenton homogéneo. O objetivo foi tratar uma solução de múltiplos corantes. Concluiu-se que enquanto a adsorção culminou numa redução de 65% de CQO, o processo combinado alcançou 94% de remoção de CQO.

A operação adsorção e Fenton pode ocorrer em dois estágios ou somente um, ou seja, aplicam a adsorção e a reação de Fenton faseadamente. Os autores Almazán-sánchez et al. 2014, favoreceram o processo aplicando-os consecutivamente. Para tratar um efluente que continha o contaminante metacrilato, aplicou-se sequencialmente, ou seja, em duas fases, adsorção e oxidação. A descontaminação resultou na remoção de 67%, 42 % e 41% de cor CQO e COT respetivamente. No entanto, quanto atingiu a fase de adsorção a remoção foi de 96%,60% e 58% de cor CQO e COT, respetivamente.

A Tabela 3.1 resume alguns trabalhos da literatura aplicando adsorção e Fenton homogéneo para o tratamento de vários poluentes.

Tabela 3.1.: Adsorção & Fenton homogéneo

Processo	Poluente	Condições operatórias	Resultados	Referências
Fenton homogéneo carvão ativado	Corantes	[adsorvente]: 175 mm [Poluente]/[Fe <sup>2+</sup> ]/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/: 1:1:10; pH: 3; Tempo de reação: 10 min	Adsorção: 65% Adsorção & Fenton: 94%	Lyu et al. (2016)
Fenton homogéneo carvão ativado	metacrilato	[catalisador/adsorvente]: 0.019 mM [ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 22.9 mM pH: 2 Tempo de reação: 130 min	Adsorção: Color: 67% COD: 42% Adsorção & Fenton: Color: 96% COD: 60%	Almazán- sánchez et al. (2014)

Hadjltaief et al. 2017, reportou a descontaminação do poluente 2-clorofenol de uma solução aquosa usando argila enquanto adsorvente e catalisador da reação de Fenton-like. Comparou os processos, e chegou-se à conclusão que enquanto o adsorvente isoladamente removia 22.1% quando se adicionou peróxido de hidrogénio atingiu-se uma remoção de 61.72%, o que indica a eficiência da sinergia da adsorção e oxidação e a existência de atividade catalítica por parte da argila.

Como foi dito anteriormente os materiais à base de carbono são bons adsorventes, destacando-se as fibras de carvão ativado. Este material tem potencial para ser aplicado enquanto catalisador no processo Fenton heterogéneo. O que o torna ideal, são as suas características, tal como, elevada capacidade de adsorção, a área superficial, a estrutura porosa e facilidade em ser modificado. Jafari et al. 2017, desenvolveu um compósito com carvão ativado e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para remover um poluente da família dos antibióticos, tetraciclina. Enquanto o compósito removeu 56% do poluente mais de 80% foi alcançado pela combinação Fenton e adsorção.

Óxidos de metal são utilizados para desenvolver compósitos com dupla funcionalidade, adsorvente e catalisador de Fenton-like, como por exemplo o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>, foi adicionado numa solução aquosa para degradar o poluente azul de metileno. Devido à adsorção 50 % da concentração inicial do corante foi removida ao passo que comparativamente com a combinação de Fenton e adsorção resultou numa degradação de 100%. A componente catalisadora deve-se à sinergia entre Fe<sup>2+</sup> e Ce<sup>4+</sup> para ativar o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e a capacidade de adsorção em virtude de ter uma elevada porosidade e área superficial (Li et al. 2017).

Os autores, Gu et al. 2013, valorizaram um subproduto, preparou-se lama de esgoto derivado de carbono poroso para ser utilizado enquanto adsorvente na descontaminação de naftaleno, presente em borrachas detergentes etc. Os resultados demonstraram que este adsorvente tem uma desempenho positiva quando comparado com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresenta uma capacidade de adsorção quatro vezes superior devido às suas propriedades magnéticas. A adsorção atingiu um rendimento de 40% enquanto a adsorção e o Fenton acoplados alcançou 94%.

Lau et al. 2016 reaproveitaram um resíduo, minério de ferro, para degradar mercaptobenzotiazol. Apurou-se que tem altas concentrações de hematite e quartzo. Foi analisado a curva do potencial zeta do pH do resíduo e da solução. Conclui-se que a degradação foi maioritariamente por parte do processo heterógeno de Fenton pois a eficiência da degradação deste poluente culminou em 10% devido à adsorção e 100% para o processo de Fenton.

Um dos catalisadores aplicados na presente dissertação foi o subproduto, limalhas de ferro. Este foi aplicado enquanto catalisador porque segundo alguns estudos apresentam uma eficiência muito acima da média na descontaminação de poluentes. Os autores Li et al. 2015, protagonizaram um estudo com base na valorização deste resíduo, neste âmbito substituíram o ferro em pó por limalhas de ferro ao qual deriva o *zerovalente iron* (ZVI). Observaram que este catalisador apresenta maior eficiência em ambiente ácido, pH aproximadamente 2, do que em ambiente neutro, pH 6.7. O intuito foi a remoção do componente orgânico, furfural de uma solução, para tal foi considerado a adsorção e o processo de Fenton enquanto tratamento. No sétimo ciclo a capacidade catalítica do resíduo ZVI apresentou uma degradação superior ao ferro em pó. O processo submetido foi bastante efetivo apresentando remoção máxima de 97.5% quando considerado o processo oxidativo Fenton de forma isolada e 100 % quando compilado a adsorção e Fenton (Tabela 3.2.).

Tabela 3.2.: Adsorção & Fenton heterogéneo

Processo	Poluente	Condições operatórias	Resultados	Referências
Fenton-like: Argila	Cádmio 2-clorofenol	-	Adorção: 22.1% Adsorção & Fenton: 61.72%	Hadjltaief et al. 2017
Fenton heterogéneo: Carvão ativado– Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Tetraciclina (antibiótico)	[catalisador/adsorvente]: 0.2 g/L Persulfato: 30 mM pH: 5.5 Tempo de reação: 180 min; 5 ciclos ativo	Adsorção: 56% Adsorção & Fenton: 80.77%	Jafari et al. (2017)
Fenton heterogéneo: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub>	Corante: azul de metileno	[catalisador/adsorvente]: 1 g/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 163.7 mM pH: 4–6 Tempo de reação: 120 min	Adsorção: 40% Adsorção & Fenton: 100%	Li et al. (2017)
Fenton heterogéneo: Carbono derivado do esgoto	Naftaleno	[catalisador/adsorvente]: 0.5 g L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 15 mM pH: 5 Tempo de reação: 120 min	Adsorção:40% Adsorção & Fenton: 94% Remoção COT: 48.1%	Gu et al. (2013)

Fenton heterogéneo: Fe resíduos mineiros	MBT: Mercaptobenzotiazol	[catalisador/adsorvente]: 3 g L <sup>-1</sup> $H_2O_2=25$ g L <sup>-1</sup> pH: 3 Tempo de reação: 60 min	Adsorção: 10% Adsorção & Fenton: 100%	Lau et al. (2016)
Fenton heterogéneo: resíduo ZVI	Furfural	[catalisador/adsorvente]: 50 g L <sup>-1</sup> $H_2O_2=176$ mM pH: 2 Tempo de reação: 21 h	Adsorção: 97% Adsorção & Fenton: 100%	Li et al. (2015)

### 4.3. Fenton

Em síntese, a partir da observação empírica dos testes executados *a priori*, conclui-se que apesar de ambos apresentarem resultados positivos o processo de Fenton homogéneo, aplicado a efluente real suinícola, tem maior rendimento em relação heterogéneo, não obstante, este último terá a vantagem de mitigar a produção de lama ferrosa (Martins e Quinta-Ferreira2011).

Com o objetivo de investigar a eficiência da remoção de parâmetros como a cor, o CQO e coliformes fecais, os autores Park et al. (2006) implementaram o processo Fenton e foto-Fenton para tratar o efluente derivado da atividade pecuária de uma quinta, composta por gado suíno e avícola. Antes de se implementar o mecanismo oxidativo, o efluente foi coagulado. Para o efeito adicionou-se 3000 mg/L de FeCl<sub>3</sub>. A aplicação do processo de Fenton com e sem radiação culminou numa redução de 70 e 79%, 70 e 85% e 96.0 e 99.4%, respetivamente. Realizaram uma análise comparativa entre os processos anteriormente descritos e concluíram que o processo Fenton, em relação ao foto-Fenton tem menor produção lama ferrosa, menor remoção de cor, mas um CQO e remoção de coliforme fecal maior. A cor do efluente deve ser reduzida de antemão para que a radiação UV ou visível penetre para ativar o catalisador. Doseando e combinando, determinaram as condições ótimas que foram em meio ácido, pH 4 e 5, concentração de Fe<sup>2+</sup> igual 0.066M e 0.01M, peróxido de hidrogénio 0.2M e 0.1M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, resultando numa razão molar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, de 0.33 e 0.1, tempo de reação foi de 60min. e 80 min., respetivamente.

Como já foi referido anteriormente Riano et al., 2014, investigou o processamento de um efluente suinícola tratado previamente pelos processos coagulação e biológico, cujas condições iniciais eram de coloração equivalente a 0.8 unidade de absorbância, medidas a 475 nm, um CQO total de 769 mg /L, COT de 235mg/L, pH neutro. Foi submetido ao processo de Fenton homogéneo, foram quantificados 800mg/L de espécie oxidativa, peróxido de hidrogénio, dado o carácter homogéneo da reação a fonte catalisadora foi o sulfato de ferro, de 100 mg /L, realizou-se em meio ácido e o tempo de reação foi de 30

minutos, resultando numa remoção de CQO<sub>total</sub> e de cor de, 78% e 96%, respetivamente. Os autores compararam a distribuição do peso molecular do efluente tratado previamente a pH 3, com o efluente resultante do processo de Fenton, aplicando diferente dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pela observação do cromatograma, constatou-se que a acidificação do pH resultou numa polimerização, mas a absorvância a 475nm manteve-se, e que a redução de cor aumenta com o aumento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entre 200 mg/L a 800 mg/L. Realizou-se uma comparação dos POA ozonização e Fenton e concluiu-se que o processo de Fenton quando aplicado ao efluente pré tratado apresenta uma degradação superior, pois apresenta uma redução superior em termos de CQOt, de cor e é economicamente mais viável. No entanto, a degradação elevada atingida pelo processo de Fenton deve-se em grande parte não à componente oxidativa, mas à complementaridade dos processos coagulação, devido à ação dos iões de ferro adicionados à solução antes ou depois da sedimentação. (Cañizares et al., 2009). Por conseguinte, quando o POA, ozonização, foi implementado isoladamente obteve-se somente 30% de remoção de CQOt e 88% de remoção de cor, em condições de pH 8.1, 4.3 g/h de O<sub>3</sub> depois de 30 min de reação.

De seguida encontram-se tabelados (Tabela 3.3) alguns dos estudos mencionados e concretizados neste foro, para tal foram otimizadas as condições de modo a aumentar a eficiência do processo.

Tabela 3.3.: Aplicação da reação de Fenton em efluentes reais suinícolas e/ou agropecuária pré-cogulados, comparação com outros tratamentos:

Efluente	Processo	Condições Operatórias otimizadas	Resultados e discussão	Referência
Pecuária, incluindo gado bovino, suíno e aviário Pré-coagulado	Fenton e Foto-Fenton	pH=4 e 5 [Fe <sup>2+</sup> ]= 0.066 e 0.01M [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 0.2M e 0.1M t=60min e 80 min, respetivamente	Remoção: CQO = 70 - 79 % Cor = 70 - 85 % Coliforme fecal = 96 - 99 %	Park et al.,2006
Estrume suíno tratado biologicamente <i>a priori</i> Pré-coagulado	Fenton	[Fe <sup>2+</sup> ]= 100mg/L [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 800 mg/l pH=3 t=30min	Remoção: CQOt = 78% Cor = 96 %	Riano et al., 2014
Pecuária, resistência elevada (CQOcr 5000-5700mg/l, ST 5126-5900 mg /l e cor 2.1 UA (a 287 (nm))	Fenton	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=1.05 da [CQOcr] inicial [Fe <sup>2+</sup> ]= ca. 4700 mg/L pH= 3.5-4 t=30min [Fe <sup>2+</sup> ]/[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=2	Remoção: COQcr = 80% Cor = 95%	Lee and Shoda, 2008
Matadouro de porcos	Fenton com ultrassons	pH=3 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=90mg/l massa do prego=2.7g	Remoção: Cor = 98 % Turbidez = 98.2% CQO = 84.6 % CBO <sub>5</sub> = 98 %	João et al, 2020

Real, <b>pré-coagulado</b> com 3000mg/l de $FeCl_3$ , CQO=1450mg/L, 0.1853abs e $1.2 \times 10^{10}$ de coliformes por 100 mL	Foto- fenton	pH=3.5 [ $Fe^{2+}$ ]=0,01M [ $H_2O_2$ ]= 0,1M intensidade de luz=3.524mW/m <sup>2</sup>	Remoção: Cor = 80 % Coliformes = 99.5% Produção de lama = 2.5mL de 100mL de solução;	Park et al., 2019
Sulfatiazol, sulfametoxazol, sulfametizol, sulfametoxine, sulfamethazine; tiamulin fumarate	Fenton	[Antibióticos]=1 mg/L [ $Fe^{2+}$ ]=0.91 mmol/L, [ $H_2O_2$ ]=1.37 mmol/L [ $Fe^{2+}$ ]/[ $H_2O_2$ ]=0.66, pH=5.0	Remoção de: Antibióticos = > 90%; COT=40%; metais pesados, As=78%; Cu=36%; Pb=18% FT = 89% diminuição de 20%, a imobilização da <i>Daphia</i> <i>magna</i>	Ben et al., 2009
Sulfadiazine, fulfadiazole, sulfamerazine, trimethoprim, sulfamethazine, sulfamethoxypridazine	Fenton- alterado	[ $H_2O_2$ ]=2.9mM $Fe^{2+}$ :CA: $H_2O_2$ =1:1:3 pH=6 t=120min	~65% mais eficiente do que o Fenton convencional remoção de antibióticos e hormonas de 74%	Qian et al.,2020
Estrume: estrogénio (estriol(E3), Bisphenol A (BPA), estradiol (17- E2), ethinyl estradiol (EE2)) antibióticos: (sulfadimethoxine (SDM)	Fenton	[ $H_2O_2$ ]=10.5mmol/g [ $Fe^{2+}$ ]/[ $H_2O_2$ ]=0.067 100 rpm; (0 e 15 min), estrume/reator = 1:25 t=100 min	Remoção: estrogénio e antibióticos = 70% (exceto E3)	Wang et al.,2020

Os autores Lee and Shoda, (2008), constataram que a eficiência de uma única aplicação de reagente de Fenton é equivalente à sua introdução em alíquotas, isto é, em várias partes. Implementou-se o processo de Fenton num efluente, produzido pela atividade do gado, peneirado previamente numa malha de 5 micrómetros. O efluente era bastante resistente, a sua constituição inicial caracterizava-se por um pH neutro, entre 8.4 a 8.7, uma carência química de oxigénio, de 5000-5700mg/L, em termos de presença de sólidos totais era de 5126-5900 mg/L e cor cinzento escuro. Para se atingir uma remoção de CQOcr, de 88%, e de cor, 95.4%, foram alcançadas condições ótimas, dosagem de  $Fe^{2+}$  ca. 4700 mg/L, pH ácido entre 3.5-4, duração de 30 min e razão molar de  $H_2O_2/Fe^{2+}$  igual a 2. Nas condições ótimas a relação  $H_2O_2/CODcr$  equivale a 1.05, do CQOcr inicial, ou seja, menos de 50% foi oxidado. No entanto, é uma ilação teórica a remoção de CODcr ultrapassou os 50% significando que houve contribuição do processo de coagulação.

Já foi mencionado a importância de tirar partido da sinergia de algumas metodologias ao serem integradas sequencialmente, tem-se vindo a observar alguns estudos direcionados na redução dos custos e em tornar mais efetivo o tratamento. Apesar da fiabilidade dos tratamentos estes aplicados isoladamente requerem grandes áreas. Por esse motivo o estudo da presente dissertação acoplou mais que um procedimento.

João et al., (2020) implementou a tecnologia Fenton combinada com ultrassom num efluente suíno resultante do funcionamento de um matadouro. O intuito dos autores deveu-se por contornar algumas desvantagens inerentes aos processos convencionais. Concluiu-se que esta variante do processo de Fenton é uma boa alternativa ao processo biológico vastamente usado neste tipo de efluentes. Não anulando que, estas tecnologias apesar de eficazes requerem uma elevada área de tratamento e produzem elevado volume de lama biológica. Foram aplicados pregos enquanto catalisador, resultantes da construção civil, reintegrando desta forma um subproduto. As condições ótimas atingidas foram num ambiente ácido, pH=3, o agente oxidante com uma concentração de  $H_2O_2=90\text{mg/L}$  e a massa de um prego equivale a 2.7g, em 200 mL de efluente. Os parâmetros de avaliação, apresentaram resultados muito positivos. A remoção de cor e de turbidez, CQO e  $CBO_5$  perfizeram os 98, 98, 85 e 98%, respetivamente. Notou-se que a remoção de nutrientes óleos e gorduras ultrapassou os 70 % e que até ao sexto ciclo os pregos mantêm atividade catalítica elevada, acima de 90%, o que demonstra que esta fonte de ferro tem um desempenho que corresponde às expectativas.

A radiação pode demover algumas desvantagens acopladas ao processo de Fenton. Park et al., (2019) reuniu esforços no sentido de empregar e avaliar a desempenho do foto-Fenton para tratar um efluente real resultante da atividade animal. Como este tratamento tem a componente da incidência de radiação UV, é primordial que o efluente tenha uma cor com menor obstrução, para que a luz penetre e seja transmitida com mais facilidade por toda a amostra, para tal o efluente foi submetido a um pré-tratamento, coagulação, adicionou-se 3000mg/L de  $FeCl_3$ , removendo com eficácia os SS. Ulterior à coagulação implementou-se o processo foto-Fenton as características do efluente resultaram em CQO igual a 1450mg/L, cor equivalente a 0.1853abs e  $1.2 \times 10^{10}$  de coliformes por 100 mL. Os valores das condições otimizadas foram, um pH de 3.5, a fonte de ferro,  $Fe^{2+}$  igual a 0,01M, e o agente oxidante,  $H_2O_2$ , uma grandeza molar de 0,1M com uma intensidade de luz a equivaler os  $3.524\text{mW/m}^2$ . As eficiências na remoção da cor e coliformes foram de 80 % e 99.5% com uma produção de lama igual 2.5mL por 100mL de solução;

Como já foi enfatizado parte da constituição destes efluentes implica a presença de poluentes de difícil remediação como as hormonas e os antibióticos excretados pelos animais. Torna-se fulcral desenvolver mecanismos que remedeiem e removam especificamente estes contaminantes pois influenciam nefastamente a vida em todas as suas formas. Constata-se que a comunidade científica implementa o processo de Fenton como estratégia à degradação destes poluentes recalcitrantes. Tornam-se uma solução viável substituindo ou colmatando o tratamento biológico destes poluentes resistentes.

Ben et al., (2009) testou o potencial da reação de Fenton na remoção de antibióticos, presentes em efluente suinícola, focando-se em cinco tipos de sulfanilamida e um macrólido. Ulteriormente ao processo oxidativo, foi aplicado um reator sequenciado por lotes, de forma a reduzir a matéria orgânica dissolvida. As condições ótimas alcançadas corresponderam a pH igual 5, razão molar  $H_2O_2/Fe^{2+}$  de 1.5:1, ( $[H_2O_2] = 1.37$  mmol/L,  $[Fe^{2+}] = 0.91$  mmol/L). Com uma concentração inicial de antibióticos 1 mg/L, num efluente tratado previamente, o tratamento teve um bom desempenho, removendo mais de 90 % dos antibióticos. Devido à dupla funcionalidade, adsorção e oxidação a reação de Fenton auxiliou na remoção de, 40% do COT, metais pesados tóxicos, tais como, As=78%, Cu=36%; Pb=18% e do FT em 89%, houve também a diminuição em 25% da imobilização da *Daphia magna*. Testou e aferiu que aumentando 5 vezes a dosagem do reagente de Fenton se obtém uma remoção significativamente de COT e Cu, no entanto, tem pouco impacto nos restantes parâmetros. Também se concluiu que maiores CQO e SS têm um impacto elevado na efetividade da degradação dos antibióticos, diminuindo 20 % a eliminação dos mesmos. Integrando um reator sequenciado por lotes e o processo de Fenton é vantajoso para a despoluição dos poluentes macro poluentes (CQO, AT, FT bactéria etc) e micro poluentes (antibióticos e metais pesados).

Segundo os autores, Qian et al. (2020), a conjugação do POA com biodegradação reforça a degradação dos antibióticos, observou-se que a introdução de ácido cítrico, em condições neutras, reforça a produção de metais complexos, aumentando a solubilidade de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , melhorando a produção de radicais hidróxilo,  $\cdot OH$ . Como foi mencionado na presente dissertação, capítulo 2, o pH ácido, é um parâmetro crucial no que toca a melhorar a desempenhada reação de Fenton. Segundo a análise experimental observaram que em termos de eficiência na degradação de compostos persistentes como os antibióticos, enumerados na tabela (6), o Fenton-alterado supera em 65 % o Fenton convencional. As condições ótimas alcançadas foram, concentração de  $H_2O_2$  a equivaler os 2.9mM,  $Fe^{2+}$ :ca:  $H_2O_2=1:1:3$ , pH de 6 e tempo de reação a perfazer os 120 minutos, o que correspondeu a uma remoção de 74% de antibióticos.

Outras das preocupações que se deve sublinhar é a presença de hormonas em resíduos provocados pela indústria suinícola. Os autores, Wang et al.,(2020), avaliaram a aplicação do método Fenton na eliminação de antibióticos e hormonas que fazem parte do estrume do gado suíno. A operação foi otimizada, convergindo para valores como  $H_2O_2=10.5$ mmol/g, razão molar  $Fe^{2+}/H_2O_2$  igual a 0.067, para misturar a solução agitou-se a uma velocidade de 100 rpm, injetou-se periodicamente, no início, minuto 0 e no minuto 15 o volume aproximadamente igual, a relação estrume e o reator foi de 1:25, o tempo de reação foi de 100 minutos. A remoção das hormonas alvo, referidas na tabela 6, atingiu os 70 %, exceto E3 que foi inferior.

Apesar de no universo dos POA o processo de Fenton parecer o mais indicado, há outros tratamentos que também apresentam resultados positivos na despoluição deste tipo de efluentes.

Sendo o efluente suinícola um efluente rico em nutrientes estes pode ser valorizado e redirecionado para o crescimento e desenvolvimento de microalgas, tem se verificado estudo destes conceitos

São vastas as investigações quem têm por base a aplicação de algas. Neste âmbito, foi realizada uma investigação por Qu et al. (2019), no tratamento de um efluente real suinícola sem tratamento prévio. Descobriu-se que a microalga, denominada por *Parachlorella kessleri* QWY28, tem uma capacidade de degradação deste tipo de efluente que suscita algum interesse. As condições ótimas corresponderam a uma temperatura de 30°C, atingindo uma eficiência de 88% na remoção de CQO, 95% na remoção de azoto e 100% na remoção de fósforo. Com uma produção de carboidratos de 56%, representando uma produtividade de 646 mg/L por dia. Este estudo demonstra a eficiência na degradação deste tipo de efluentes e potencialidade na produção de carboidratos que serve para a produção de bio álcoois e biodiesel, muito úteis na produção de energia.

#### 4.4. Avaliação Económica

Na perspetiva de transpor este tratamento para escala industrial, dado que as soluções apresentadas só têm contribuições à escala laboratorial, um passo fulcral é analisar a viabilidade económica. Listando de forma geral constam os custos associados ao consumo dos reagentes, o agente oxidante e o catalisador, os agentes de controlo do pH e os gastos energéticos. Os requisitos energéticos tornam o tratamento proposto uma solução bastante competitiva, visto ocorrer em situações de pressão e temperatura ambiente, contudo há que considerar o consumo energético na agitação mecânica e a energia necessária à extração dos reagentes e do próprio efluente e os custos indiretos para acondicionar e preservar os reagentes. Far-se-á um enquadramento mais resumido e focado na fase dois do projeto, os custos operacionais, pois há que enfatizar que a primeira fase acarreta custos associados à construção e/ou adaptação da estação de tratamentos, custos de mão de obra etc.

Segundo o estudo de Ben et al. (2009), já referenciado anteriormente, o custo total englobou o consumo dos reagentes da reação de Fenton, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, neste caso, FeSO<sub>4</sub>, da introdução das bases e os ácidos, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaOH para reajustes de pH. Observou que o custo do ácido e da base tiveram maior expressão, devido ao efeito tampão dos efluentes suinícolas, representado 70% dos mesmos, enquanto os reagentes de Fenton os restantes 30%. Na tentativa de transitar para uma escala industrial, ao quintuplicar a introdução de reagentes de Fenton os custos passavam para o dobro, dado que o volume necessário de ácido e de base se mantinham aproximadamente semelhantes. Ao cumprir as doses de poluentes legalmente padronizadas e impostas, numa perspetiva sustentável uma forma de reduzir estes resíduos é reintroduzir este efluente tratado no sistema, irrigando os solos. A componente sólida dos resíduos tratados é constituída maioritariamente por hidróxido de ferro. Afirma que, depois de seco, apesar da sua toxicidade, não apresenta muito perigo

quando reutilizado para fins de construção ou depositado em aterros que respeitem as devidas normas.

De modo a relativizar os custos, os estudos preconizados por Riano et al. 2014 e Domingues et al. 2021, constaram da avaliação económica e posterior análise comparativa entre o tratamento ozonização e a reação de Fenton, de efluente suinícolas tratados previamente. Ambos concluíram que, nas condições ótimas, o custo global de operação do processo de Fenton é inferior ao tratamento por ozonização, em 41 % e 91% respetivamente.

Riano et al. 2014, está em consonância com a investigação realizada por Ben et al. 2009, quando observou que a despesa maior, se deve ao custo do ácido,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.61 \text{ €/m}^3$ ), e ao tratamento e deposição das lamas ( $0.50 \text{ €/m}^3$ ) de efluente tratado, representando 46% e 38% do custo global, respetivamente. Depois de discriminar os custos, a soma das partes culminou no custo global de  $1.32 \text{ €/m}^3$ , valor este inferior ao custo do tratamento por ozonização, perfazendo um valor de  $2.25 \text{ €/m}^3$  de efluente tratado.

Domingues et al. 2021 contabilizou os custos dos reagentes do processo de Fenton homogéneo e observou que o custo do  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $0.288 \text{ €/m}^3$ , teve um peso maior que o catalisador,  $\text{FeSO}_4$   $0.068 \text{ €/m}^3$  de efluente tratado.

No presente estudo, sendo a reação de Fenton de carácter heterogéneo, aplicou-se catalisadores de baixo custo o que confere ao tratamento viabilidade económica. A preparação e processamento dos materiais que compõem os catalisadores sintéticos implica custos adicionais. Por conseguinte, os catalisadores coletados da natureza ou resíduos industriais são uma alternativa sustentável e económica, indo de encontro aos conceitos de ecologia industrial.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo é composto por alguns subtemas, far-se-á uma caracterização do efluente real suinícola, descrever-se-á com alguma brevidade os materiais utilizados, os processos experimentais e as técnicas analíticas realizadas nesta investigação.

### 5.1. Caracterização do efluente

O efluente em estudo foi coletado numa indústria suinícola localizada no centro de Portugal. Foi retirado sem qualquer tipo de diluição e tratamento prévio.

No laboratório procedeu-se à diluição do efluente concentrado, 1:12.5, o que equivale a 2L de efluente para 25 L de água destilada, ou seja, uma diluição de 8% com o intuito de simular a água que por norma é adicionada devido à lavagem das unidades de criação dos suínos.

### 5.2. Caracterização dos Catalisadores

No processo de Fenton heterogéneo foram aplicados três catalisadores sólidos, *red mud* (RM), pedra vulcânica vermelha (PVV), pedra vulcânica preta (PVP), e limalhas de ferro (LF). Estes materiais são atrativos, devido as suas propriedades físicas e químicas, pois têm na sua composição o ferro. Com base na fundamentação teórica a utilização de catalisadores sólidos, é benéfica, pois suprimem a principal desvantagem que está associada ao processo homogéneo, como o facto de este implicar uma separação posterior mais complexa e menos eficaz resultando na possível passagem do ferro para lamas ferrosas que requerem tratamento adicional, além de não permitir a reutilização dos catalisadores. Nunca é demais reforçar que os catalisadores selecionados têm o potencial de acarretarem um custo reduzido, no caso da RM resulta de resíduos industriais, reintegra-se deste modo este subproduto noutros processos, reforçando a importância da circularidade no setor industrial, no caso da PVV e da PVP são extraídas da natureza. as LF apesar de mais caras destacam-se pelo seu potencial.

#### 5.2.1. Red mud, Pedras Vulcânicas e Limalhas de Ferro

Este catalisador foi preparado para ser aplicada na experiência de acordo com o procedimento estudado por autora Domingues et al. (2019).

Para se proceder à sua caracterização a RM foi misturada e higienizada com HCl , 6 M, de seguida os elementos insolúveis foram filtrados utilizando um filtrador a vácuo. Foi seca na estufa a 105 °C, durante 24 h, posteriormente foi moída num almofariz e peneirada num peneiro com malha de 0.105 µm, com o objetivo de aumentar a superfície de contacto.

As pedras vulcânicas foram submetidas a um processo de acondicionamento de acordo ao estabelecido na investigação da autoria de Gomes et al., (2018).

As limalhas de ferro resultam de resíduos produzidos na construção civil. Foi coletada e laminada.

### **5.3. Metodologia – Tratamento - integração de processos**

#### **5.3.1. Coagulação**

Inicialmente submeteu-se o efluente diluído ao tratamento primário, físico-químico, designado de coagulação, com o intuito de aglutinar as partículas coloidais de modo a resultarem em partículas de maior dimensão, facilitando a separação da parte sólida da líquida. Para o efeito, adicionou-se o coagulante, 0.1%, polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC). Este, é um polímero com carga catiónica elevada, esta característica elimina a carga electrostática negativa, diminuindo a repulsão entre as partículas, a agitação proporciona o choque entre as partículas agilizando a agregação das mesmas.

As etapas do procedimento experimental foram a adição do coagulante no efluente diluído, numa proporção de 1L de efluente para 40 mL de coagulante, 4%. Colocou-se a solução no agitador, primeiramente a uma rotação rápida, a 140+/-5 rpm, durante 3 min., de seguida mais lenta, a 30 +/- 5 rpm durante 15 min. Posteriormente para separar a parte aglomerada, da líquida sedimentou-se por 30 min. Retirou-se 20 mL do sobrenadante para um copo de espécime 50 mL para um copo de vidro onde se procederá à reação de Fenton.

#### **5.3.2. Adsorção**

Para a adsorção colocou-se num copo calibrado 500 mL do sobrenadante em contacto com o material adsorvente e agitou-se com um agitador mecânico a 500 rpm, durante 15 minutos. Esta etapa pretende avaliar e otimizar o tratamento, pois tira partido do catalisador, possibilitando a ocorrência da adsorção, ou seja, a adesão das moléculas do fluido ao adsorvente. Findando o tempo considerado coletou-se uma amostra com o mesmo volume da anterior. Para analisar se os catalisadores têm a capacidade de adsorver executaram-se alguns testes, a pH natural e pH ácido.

Realizaram-se testes laboratoriais para avaliar a capacidade de adsorção dos catalisadores, de forma a perceber se os 15 minutos estabelecidos para o catalisador foram suficientes para desempenhar esta função.

Colocou-se 250 mL de efluente coagulado diluído em contacto com a RM, PVV e a PVP num agitador magnético a aproximadamente 300 rpm. Exclui-se as LF visto que com base em testes realizados *a priori* não desempenha adsorção considerável. Cada experiência laboratorial requereu cargas dos adsorventes de 2,5, 5,7 e 10 g /L, respetivamente. As amostras foram coletadas com um volume 1mL nos tempos, 5, 15,30 e 60 minutos, mediante um filtro de 1 micrómetro. Este ensaio foi repetido em condições neutras e ácidas, aproximadamente 7 e 3.

### 5.3.3. Processo de Fenton

Alterou-se o pH da solução para aproximadamente 3, adicionando  $H_2SO_4$ . Retirou-se aproximadamente o mesmo volume para amostragem. O efluente foi então agitado mecanicamente em conjunto com uma determinada carga de catalisador sólido. Para dar início à reação de Fenton acrescentou-se o peróxido de hidrogénio, 33% w/v. Coletou-se periodicamente amostras de 20 mL da solução nos minutos 0, 1, 5, 15, 30, e duas amostras no minuto 60 com e sem NaOH, também se aumentou o pH nas restantes amostrar, adicionando 6 gotas de NaOH, ajustando o pH para aproximadamente 11, parando a reação.

Foram realizados vários testes alterando e reajustando as dosagens de peróxido de hidrogénio e de catalisador de forma a otimizar a degradação. O intervalo de peróxido de hidrogénio e dos catalisadores foi entre 125 mg /L e 1320 mg/L, e 1g/L e 10g/L, respetivamente, foram combinados e os resultados analisados, de modo a otimizar os seus efeitos. .

A figura abaixo foi registada no local onde se procedeu parte das experiências laboratoriais. Apresenta o agitador mecânico utilizado para homogeneizar a solução, e os materiais utilizados para a realização da experiência em estudo. Também é possível analisar as diferentes colorações das amostras extraídas em função da aplicação dos diferentes catalisadores e ao longo do tempo de reação ainda na primeira fase quando se retira amostras periodicamente.



Figura 5.1.: a) Experiência laboratorial Fenton; b) Diferentes colorações das amostras

Analisando os resultados obtidos, decidiu-se repetir os testes que apresentaram melhores resultados no sentido de verificar a fiabilidade do catalisador, a pureza do peróxido e o procedimento de medição da degradação.

Para rentabilizar o tempo, e concluindo que a injeção faseada do peróxido não é um fator determinante na eficácia da degradação da matéria orgânica, as experiências laboratoriais foram realizadas com nuances diferentes. O volume do efluente coagulado passou a ser 50 mL, os espécimes foram colocados num agitador desta vez orbital, tirou-se partido da possibilidade de realizar vários testes em simultâneo. Coletou-se amostras do início e no final. A fase de adsorção foi anulada, visto que se concluiu que o catalisador mais promissor são as LF e estas segundo vários testes de adsorção não apresentam poder de adsorção promissor.

#### 5.3.4. Técnicas analíticas

Para se executar os ajustes de pH fez-se uso do medidor, Crison micropH 2002 equipment.

##### 5.3.4.1. Carência química e bioquímica de oxigénio

O CQO representa a quota parte de matéria orgânica possível de ser oxidada e é expressa em mg  $O_2/L$ . A medição é efetuada depois de já não ser observável  $H_2O_2$  a reagir, após alguns dias de sedimentação e precipitação e para evitar a interferência das partículas de ferro. Este parâmetro não deve ser medido na presença de  $H_2O_2$ , pois este tem a capacidade de transformar dicromato de potássio em crómico que reage com a matéria orgânica sendo este contabilizado como CQO, gerando um falso positivo, daí ser colocado NaOH para parar a reação. Este parâmetro foi determinado segundo o método tipificado/ standard, 5220D (Greenberg et al., 1985). Para tal, foram pipetados 1.2 mL de solução de digestão,  $K_2Cr_2O_7$ , 2.8 mL de solução ácida e 1.0 mL da amostra. Foi realizado um controlo utilizando água destilada, cada solução foi realizada em duplicado para precaver eventuais erros humanos.

De seguida, os frascos foram introduzidos no termo.reator, ECO 25 (Velp Scientifica), durante duas horas a 150 °C. Foram arrefecidas *a posteriori* à temperatura ambiente durante uma hora para se poder efetivar a leitura da absorvância das amostras, a 605 nm, realizado no PhotoLab S6 (WTW) filter photometer, os valores de CQO foram obtidos a partir da curva de calibração, usando KHP, hidrogenossulfato de potássio, entre 100-4500 mg  $O_2 L^{-1}$ .

Para caracterização do  $CBO_5$ , utilizou-se o equipamento WTW Oxitop OC. Este processo consiste num vaso hermeticamente fechado, com capacidade de 1 L, a partir do qual foi quantificada a queda de pressão ao longo do tempo, através de um sensor na cabeça do equipamento. A queda de pressão está associada ao consumo de oxigénio, produzindo  $CO_2$ . Foi colocado 110 mL de efluente diluído, definiu-se o limite que se pretende atingir e foi incubado durante 5 dias.

#### 5.3.4.2. Determinação Sólidos Totais

Os sólidos Totais, **ST**, foram obtidos colocando 25 mL efluente diluído em cada cadinho, estes foram colocados na estufa a uma temperatura de 105° C, durante 24 h, que é até o seu peso não apresentar alterações, ou seja, ficar constante. Este processo foi realizado de acordo com Standard Method 1684 (EPA,2001).

#### 5.3.4.3. Determinação do Azoto Kjeldahl total

A determinação do **Azoto Kjeldahl** contempla três fases, digestão, destilação e titulação. Antes de se dar início ao processo digestivo, higienizou-se os tubos digestivos com ácido, HCl a 10%, seguindo lavagem com água ultrapura e secagem rigorosa.

- Os procedimentos constantes da fase de digestão foram:
  - ✓ Coleta de 10 mL de efluente diluído, coagulado, e brancos ambos em duplicado, adição de uma pastilha de Kjeldahl em cada tudo de digestão cuja a sua constituição tem os elementos, sulfato de potássio 99.7% + sulfato de cobre (II) penta-hidratado 0.3%). Os tubos de ensaio brancos são preparados colocando água ultrapura;
  - ✓ Introdução de 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) nos tubos;
  - ✓ Abertura da torneira da hotte e a que liga ao sistema de gases e ativação da bomba;
  - ✓ Colocação no digestor a 400 °C com o sistema de exaustão de vapores;
  - ✓ Findado aproximadamente 2 horas, aquando do surgimento de vapores brancos e a amostra estiver translúcida, o ensaio termina;
  - ✓ Arrefecimento das amostras à temperatura ambiente, 1 hora;
  - ✓ Adição de 100 mL de água ultrapura às amostras digeridas.
  
- A Fase de destilação foi concretizada num destilador automático, incluiu as seguintes etapas:
  - ✓ Adição de 50 mL de NaOH (40% p/v) no aparelho;
  - ✓ Colocação num *Erlenmeyer* 20 mL da solução de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (2%) com os indicadores;
  - ✓ Obtendo-se aproximadamente 200 mL de destilado a destilação é concluída, para o efeito programou-se 8 minutos de destilação;
  - ✓ Posteriormente ao seu arrefecimento, trocou-se o tubo de digestão e o copo com solução de ácido bórico e reiniciou-se o procedimento com outra amostra.

De seguida, a titulação foi executada colocando os destilados das amostras e dos brancos juntamente com as soluções de ácido bórico e os indicadores são titulados com ácido clorídrico 0.1M até ao ponto de viragem de verde para vermelho.

Para se quantificar o TKN aplicou-se a equação seguinte:

$$TKN \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{V_{amostra} - V_{branco}}{m_{amostra}} \cdot 14.01 \cdot 1000 \cdot C_{HCl}$$

Variáveis  $V_{amostra}$  e  $V_{branco}$  => volumes de titulantes gastos na titulação da amostra e do branco (L), respetivamente;

$m_{amostra}$  => massa da amostra usada (g);  $14.01 \cdot 1000$  corresponde à massa molar do azoto (mg/mol);

$C_{HCl}$  => concentração do titulante (M).

#### 5.3.4.4. Determinação do Fósforo Total

Para determinar o fósforo definiu-se de antemão a curva padrão do mesmo para tal a concentração da solução mãe foi de 100 mg P/L. Adicionou-se 0.1096 g de  $KH_2PO_4$  em 250 mL de água destilada.

O procedimento pode ser descrito do seguinte modo: ▼

- ✓ Introduziu-se 50 mL de cada um dos padrões preparados num tubo de digestão;
- ✓ Colocou-se 1 mL de ácido sulfúrico 11 N e 0.4 g de persulfato de amónio, homogeneizou-se o tubo agitando;
- ✓ Realiza-se uma primeira digestão a 100 °C durante 30 min, utilizando o digestor automático, depois deixa-se arrefecer;
- ✓ Adicionou-se 5 mL de bissulfito de sódio, agitou-se manualmente os tubos e colocou-se para digerir a 95 °C durante 30 min;
- ✓ Em cada tubo de digestão são adicionados: 4 mL da solução de molibdato de amónio-tartrato de potássio antimónio + 2 mL de solução de ácido ascórbico;
- ✓ Após 5 min mediu-se as absorvâncias num comprimento de 650 nm.

#### Análise das amostras

- ✓ Colocou-se 50 mL de amostra nos tubos digestivos;
- ✓ Procedimento igual ao da curva-padrão;
- ✓ Filtrou-se a amostra findando a primeira digestão;
- ✓ Com base na curva padrão retirou-se a concentração de fósforo em mg/L a partir das absorvâncias

(Pinho et al., 2017).

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Caracterização do Efluente

Para se proceder à caracterização do efluente em estudo foram considerados os parâmetros, pH, CQO, CBO<sub>5</sub>, ST, Azoto, Fósforo e a sua biodegradabilidade. De seguida, observa-se tabelado os parâmetros quantificados antes de o efluente ser sujeito a tratamento.

Tabela 6.1: Caracterização do efluente inicial

Efluente	pH	CQO (gO <sub>2</sub> /L)	CBO <sub>5</sub> (gO <sub>2</sub> /L)	ST (g/L)	Azoto (mg/L)	Fósforo (mg/L)	Biodegradabilidade
suinícola (8%)	7,78	1,986	0,323	2,137	311,725	22,13	0,148

O potencial zeta das partículas que compõem o efluente pode ser definido como indicador do potencial elétrico entre a superfície da partícula e o meio fluido. É uma medida que indica a repulsão ou atração electrostática das partículas. Se o potencial é elevado é porque se trata de um líquido coloidal estável, em termos absolutos, tanto negativo como positivo, para valores baixos de zeta tende a ocorrer aglomeração entre as partículas. (Meng et al., 2014; Domingues et al. 2021a). Como tal, a medição das cargas dá indicações da dispersão ou agregação das mesmas, informação muito relevante na implementação de coagulantes em soluções coloidais.

Observando os valores constantes da tabela 6.2. relativos ao efluente verifica-se que os resultados estão em concordância com os estudos elaborados nesta vertente, a carga negativa aumenta com o aumento do pH, o que está intrinsecamente ligado com o aumento da diferença de potencial que estimula neutralização da carga e a separação sólido líquido. Conclui-se que o efluente suinícola é de natureza aniónica, como tal implementou-se o coagulante catiónico.

Ao conjugar os critérios de efetividade, rentabilidade económica e sustentabilidade definiu-se que a coagulação deveria ocorrer a pH natural, aproximadamente 7.

Tabela 6.2.: Potencial zeta do efluente suinícola

Potencial Zeta					
Efluente	pH inicial	Média	Efluente	pH inicial	Média
Diluído	2,96	-10,18	Coagulado	3,23	-6,90
	5,3	-17,25		5,3	-23,23
	6,89	-19,08		7,17	-20,43
	9,84	-25,03		10,05	-15,87

## 6.2. Caracterização dos catalisadores

### 6.2.1. Red Mud

A RM tem um comportamento alcalino, pH ronda 10 aos 12 e costuma apresentar uma elevada força iónica. (Hua et al., 2017) Segundo o estudo elaborado por Wang e liu, 2012 e outro por Domingues et al., 2019, através de um difractómetro de raios x, observou-se que é composta por alguns minerais como  $Fe_2O_3$  (hematite),  $AlOOH$  (boemite),  $CaCO_3$  (calcite) e combinado de silicatos como aluminossilicatos de cálcio de sódio em frações significativas, e outras em menor quantidade  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  e  $Al(OH)_3$ , o estudo realizado por Wang e liu, 2021, para além dos constituintes anteriores também constatou gibbsita quartz goethite, diaspore rutile, coalite, entre outros. Wang e Liu,(2012), e Domingues et al. (2019) que a sua densidade é próxima de  $2,77\text{ g/cm}^3$  e  $4\text{ g/cm}^3$ , respetivamente. A área superficial de BET, *Brunauer–Emmet–Teller*, ( $S_{BET}$ ),  $S_{BET}$ , é um parâmetro preponderante na avaliação da eficiência do catalisador, dado que quantifica a área disponível para ocorrer as reações. Segundo Domingues et al., (2020) a RM apresenta uma  $S_{BET}$  de  $0,6\text{ m}^2/\text{g}$ .

Foi caracterizada mediante absorção atómica, para quantificar os elementos metálicos, é composta maioritariamente por Fe, Al, Ca, Na, K e Mg, etc., por ordem decrescente. Decorreu no departamento de engenharia química, no centro de investigação, utilizando o equipamento de absorção atómica Analytikjena contrAA300. A tabela 6.3. demonstra as concentrações dos respetivos elementos metálicos, o Fe é o elemento com maior expressão representando 5,891 % (w/w) da constituição.

Tabela 6.3.: Elementos metálicos da RM

Metal	Fe	Al	Ca	Na	K	Mg
Concentração (%)	5,891	2,988	3,386	1,927	0,297	0,094

### 6.2.2. Pedras vulcânicas

As pedras vulcânicas também podem desempenhar o papel de catalisador pois também são constituídos por elevada percentagem de metais e são bastante porosos. Segundo a literatura a última característica referida está interligada com o parâmetro área superficial de BET,  $S_{BET}$ , da PVV e PVP, que é aproximadamente  $3.59$  e  $28.3\text{ m}^2/\text{g}$ , respetivamente (Domingues et al., 2020).

A PVV é oriunda das Canárias, foi triturada num almofariz, peneirada num peneiro de malha de  $0.105\text{ }\mu\text{m}$ . Maioritariamente e por ordem decrescente os elementos metálicos que fazem parte da sua constituição são o Fe, Al, Mg, Na, K e Ca etc. O ferro representa a maior parte sendo quantificado em  $4,266\%$  (w/w).

A PVP é proveniente dos Açores e foi triturada num triturador elétrico, de seguida foi crivada num peneiro com malha de  $0.105\text{ }\mu\text{m}$ . Tal como os restantes catalisadores a

PVP é constituída por elementos metálicos como Al, Fe, Ca, Mg e O sendo que o Fe é maioritário comparativamente aos outros elementos, contabilizando uma fração de ferro de 5.576% (w/w). Contudo, a difração de raios-X demonstrou picos intensos correspondentes a compostos de silicatos (Gomes et al., 2018).

### 6.2.3. Limalhas de Ferro

Martins et al. 2013, caracterizaram as limalhas de ferro e aferiram um  $S_{BET}$  de  $1.14 \pm 0.04 \text{ m}^2/\text{g}$ . Depois de digestão ácida, a partir da absorção atômica, concluíram que a sua constituição é maioritariamente ferro. A partir de difração raio-x concluiu-se que ZVI é aço inoxidável férrico.

## 6.3. Adsorção

Para caracterizar os adsorventes é necessário conhecer o seu respetivo pH de carga neutra (pH<sub>zpc</sub>), ou seja, o valor de pH do meio que provoca uma carga superficial neutra ao material sólido. Este valor permite avaliar a propensão dos materiais para adsorver os contaminantes a diferentes pHs. Os pH<sub>zpc</sub> dos catalisadores, RM, PVV e PVP resultaram em 13, 7.82 e 6,83 respetivamente. (Gomes et al 2018; Domingues et al 2019) Assim, uma vez que o processo adsorção/reacção decorreu a valores de pH inferiores aos respetivos pH<sub>zpc</sub>, as superfícies dos materiais serão positivas. Uma vez que o efluente é aniónico a relação da carga do efluente com a carga do catalisador resulta num efeito atrativo.

O pH é um parâmetro fundamental na eficácia da adsorção.

Segundo a análise das figuras 6.1.,6.2.,6.3. verifica-se que os resultados estão em consonância com o que é expresso na literatura. Todos os catalisadores apresentaram maior capacidade adsortiva em meio ácido. A RM em relação aos outros catalisadores, destacou-se apresentando uma adsorção mais elevada seguido das rochas vulcânicas PVV e PVP. O que não corresponde com o expectável visto que, segundo a literatura  $S_{BET}$  está diretamente ligado com a adsorção dos poluentes. Quanto maior  $S_{BET}$  maior a capacidade de adsorção dado haver mais zonas ativas, contudo RM apesar de apresentar menor  $S_{BET}$  revela ser o melhor adsorvente. Isto significa que, além da área disponível para adsorção, também o tipo de sítios ativos e a composição química dos materiais é importante para a adsorção.

Não se verifica nenhum padrão em relação os diferentes pHs e as diferentes massas.

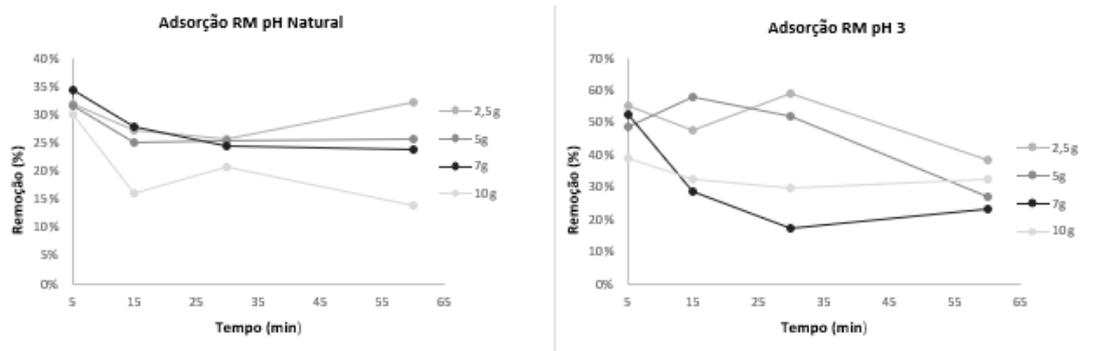


Figura 6.1.: Adsorção RM a pH natural (a) e a pH ácido (b)

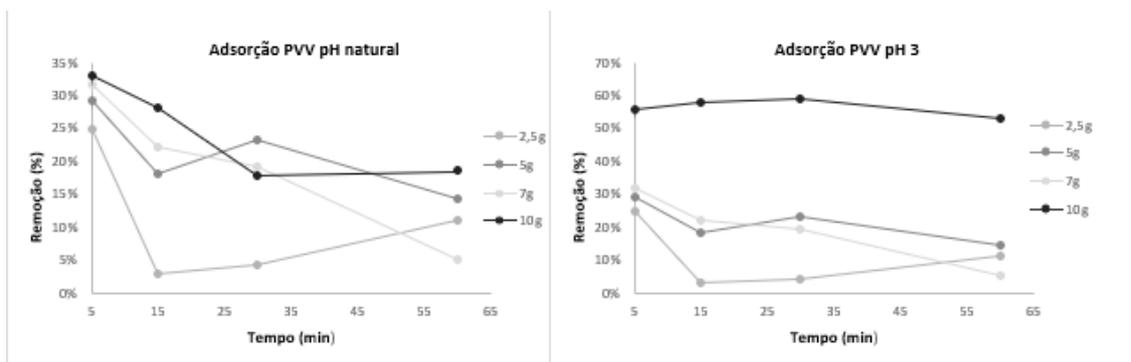


Figura 6.2.: Adsorção da PVV a pH natural (a) e a pH ácido (b)

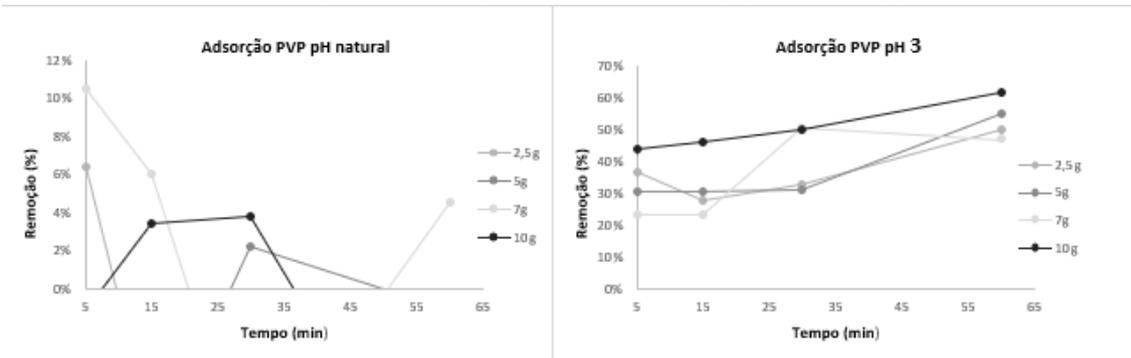


Figura 6.3.: Adsorção PVP a pH ácido (a) e a pH natural (b)

#### 6.4. Processo de Fenton

Como foi dito no capítulo 2. relativo à fundamentação teórica, as concentrações de catalisador e do agente oxidante,  $H_2O_2$  são fatores preponderantes na remoção da matéria orgânica no processo de Fenton. Como tal, é relevante analisar a influência que a sua concentração tem no desempenho da degradação da matéria orgânica, otimizando a dosagens destes reagentes. O excesso destes agentes pode inibir a descontaminação visto provocar o efeito sequestrador dos radicais livres hidroxilo, denominado o efeito *scavenger*. Ou seja, apesar da remoção matéria orgânica aumentar com o aumento destes

agentes há que ter em atenção as suas limitações para não ocorrer as referidas reações paralelas que levam à diminuição da eficiência do processo.

Também se deve considerar que o aumento do consumo dos reagentes resulta num aumento dos custos de operação e numa intensificação das desvantagens e a solução passar a ser um problema, como a produção de lamas ferrosas.

#### **6.4.1. Evolução da remoção da matéria orgânica em função da carga de limalhas de ferro**

Uma vez que as limalhas de ferro são o material com maior carga de ferro na sua composição, este foi o catalisador que demonstrou ter melhor desempenho e o mais utilizado no estudo do processo de Fenton. A concentração de catalisador é um parâmetro crucial que influencia diretamente a eficiência do processo, ou seja, a descontaminação dos poluentes. Para o efeito foram introduzidas concentrações de 0,75 g/L até 7 g/L fixando uma concentração de  $H_2O_2$  de 125 mg/L, em meio ácido. A concentração de peróxido de hidrogénio foi definida devido aos resultados positivos observados e tendo por base uma perspetiva sustentável, tanto em termos económicos como ambientais. O aumento da carga de catalisador pressupõe um aumento de degradação dos poluentes visto haver mais zonas ativas para ocorrer a reação, propiciando a produção dum maior número de radicais hidroxilo que vão degradar a matéria orgânica, contudo, ao ultrapassar o intervalo ótimo podem ocorrer reações paralelas, *scavenging effect*, em que o  $Fe^{2+}$  sequestra os radicais hidroxilo, provocando a diminuição de produção de espécies oxidantes e consequentemente a uma menor eficiência na descontaminação do efluente. Observando a Figura 6.6. abaixo constata-se que a remoção da matéria orgânica aumenta com o aumento da concentração do catalisador, até estabilizar. A máxima degradação alcançada foi de 47%, correspondendo a 3g/L de LF introduzidas. Sublinhando as desvantagens acopladas ao excesso de ferro utilizado depreende-se que o melhor resultado atingido corresponde à concentração de 3g/L, apesar da remoção se manter elevada aumentando a concentração de catalisador.

A RM foi o segundo melhor catalisador resultando na remoção máxima de 30%, em condições de 495 mg/L de peróxido de hidrogénio, 5 g/L RM com pH equivalente a 3. Os restantes catalisadores apresentaram remoções inferiores.

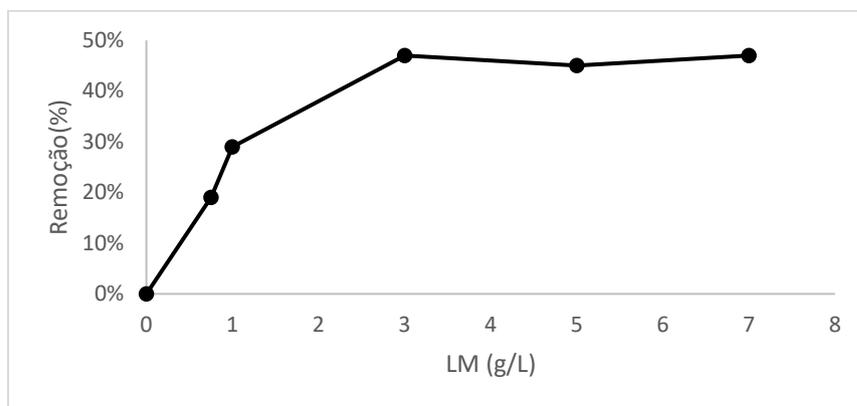


Figura 6.6.: Evolução da remoção da matéria orgânica (CQO) em função do [LF], depois de coagulação;

$[H_2O_2]= 125\text{mg/L}$ ,  $t=60\text{min}$ ,  $pH=3$

#### 6.4.2. Evolução da remoção de matéria orgânica em função da concentração de peróxido de hidrogénio

Tal como a dosagem de ferro a concentração do  $H_2O_2$  também tem as suas limitações. Como tal, torna-se crucial avaliar este balizamento pois é o componente que acarreta maiores custos e o seu excesso pode despoletar o efeito *scavenger* do  $H_2O_2$  sobre  $\cdot OH$ . Com o intuito de avaliar a eficácia do agente oxidativo na remoção da matéria orgânica foram implementadas concentrações diferentes deste agente oxidativo, entre 125mg/L e 1320mg/L, fixando a concentração de ferro de 5g/L. Selecionou-se esta concentração tendo como critério a eficiência, pois apesar da reacção ser exotérmica o que indica que menores concentrações de ferro aumentam o intervalo de concentração peróxido de hidrogénio possíveis de serem testadas sem ocorrer um sobreaquecimento, conclui-se que não é um fator suficientemente eliminatório, visto que a gama de concentrações em estudo não é muito ampla. Apesar de acima de 3g/L de catalisador já se observar resultados positivos, foi testado um intervalo mais amplo de concentração do agente oxidante com a concentração de 5g/L de catalisador, e visto a remoção não diferir de forma expressiva fixou-se esta concentração. A partir da observação da Figura 6.7. conclui-se que a remoção da matéria orgânica diminuiu com o aumento da concentração de peróxido de hidrogénio. Alcançou-se um máximo de remoção de matéria orgânica de 45% aplicando uma concentração de 125 mg/L de peróxido de hidrogénio. Isto significa que acima de 125mg/L se verifica um efeito *scavenger* do excesso de peróxido de hidrógenio o que leva a uma diminuição da eficiencia do processo. De notar que se deveriam ter avaliado concentrações de peróxido de hidrogénio de forma a concluir quando este efeito se revela.

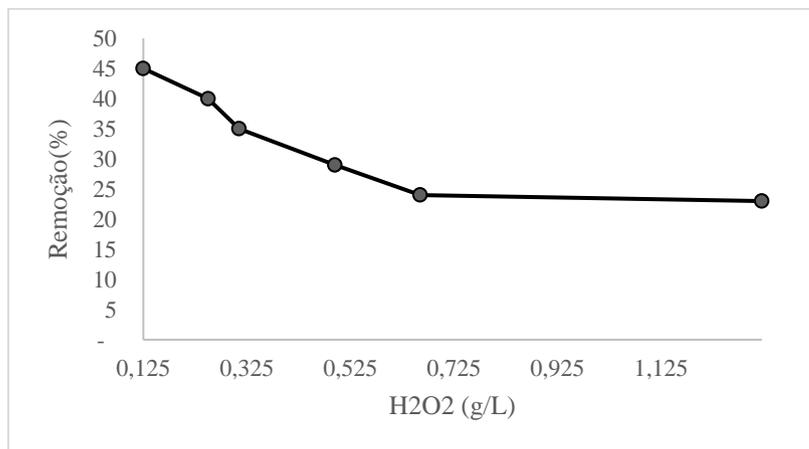


Figura 6.7.: Evolução da remoção da matéria orgânica (CQO) em função do [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], depois de coagulação;

(LF= 5 g/L, t=60min, pH=3)

## 7. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

### 7.1. Conclusões

Na escolha do POA há que ter uma visão panorâmica dos prós e dos contras. O processo de Fenton torna-se uma boa alternativa aos tratamentos convencionais. Apesar do processo de Fenton ter as suas limitações como a produção de lamas com altas concentrações de ferro, é bastante vantajoso pois para além da simplicidade no seu processamento e metodologia, a reação de Fenton heterogéneo, com catalisadores de baixo custo, de origem natural ou enquanto resíduo, destaca-se numa perspetiva económica, pois implementa os princípios base de uma economia circular.

Os resultados obtidos na implementação do tratamento coadjuvante coagulação e posteriormente o processo oxidativo Fenton sugerem ser uma boa alternativa à depuração dos contaminantes desta natureza. O efeito da concentração de peróxido de hidrogénio e de catalisador foram avaliados em detrimento da eficiência da remoção da matéria orgânica. A aplicação dos catalisadores de origem natural PVV e a PVP não obtiveram resultados consideráveis. A RM foi o segundo melhor catalisador resultando na remoção máxima de 30%, em condições de 495 mg/L de peróxido de hidrogénio, 5 g/L RM com pH equivalente a 3, no entanto, não foi um acontecimento que apresentasse recorrência considerável, tal deve-se ao facto de resultar num subproduto e da sua composição não ser constante. Denota-se que a constituição em termos químicos é um fator importante pois apesar da BET das PVV e PVP ser superior não demonstraram resultados consonantes. Quando comparado aos outros catalisadores a RM tem a valência de apresentar adsorções elevadas, em meio ácido, obtendo-se adsorção de 49%. O subproduto proveniente da construção civil que dá origem às LF, foi o catalisador que apresentou melhor desempenho, pois apresentou remoções tendencialmente superiores, apesar da adsorção ser desprezável. Atingindo uma remoção de 47%, em condições otimizadas 125 mg/L de peróxido de hidrogénio, 3g/L de LF em pH aproximadamente 3.

Sendo o nicho de investigações deste tratamento em efluente reais suinícolas reduzido, o presente estudo e implementação destas metodologias integradas em efluentes desta natureza torna-se uma mais-valia pois aproxima o mesmo à concretização numa escala real.

Em resumo, a utilização do processo de Fenton como tratamento de efluentes líquidos, reais e provenientes da atividade suinícola é caracterizado por ter um desempenho positivo quando acoplado e complementado com outros tratamentos. Remove eficazmente a matéria orgânica, conseqüentemente aumenta a capacidade de ser degradado por um processo biológico. Remove a cor tão característica deste tipo de efluente. A operabilidade deste tratamento demonstra ter grande proeminência e perspectivas de futuro positivas, sendo potencialmente sustentável.

## 7.2. Trabalhos futuros

Com o intuito de dar seguimento ao presente estudo aproximando e aperfeiçoando o tratamento tornando-o mais próximo da *scale up*, este capítulo pretende dar uma perspetiva de continuidade e reforçar a vertente útil para indústria e conseqüentemente para a sociedade, abrindo precedente para investigações futuras.

Para reforçar a exequibilidade deste tratamento a fase seguinte seria verificar a ocorrência de fenómenos de lixiviação do catalisador analisando o conteúdo de ferro solubilizado no efluente tratado.

Num prisma de sustentabilidade económica e sendo os catalisadores de baixo custo, seria relevante avaliar a parte superficial dos mesmos, analisando o ciclo de vida das zonas ativas dos catalisadores após algumas utilizações, avaliando a longevidade e quando ocorre a sua desativação. Para o efeito, o método a aplicar seria digestão do sólido com análises de Absorção Atómica (AA) e análises SEM-EDS (*Scanning electron microscope* – Microscópio Eletrónico de Varrimento acoplado a Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X).

Para complementar a caracterização do efluente tratado, sugere-se a contabilização do peróxido de hidrogénio residual, avaliar o grau de mineralização (TOC) e a biodegradabilidade (CBO<sub>5</sub> e CBO<sub>5</sub>/CQO), o teor de fósforo e de azoto do efluente tratado, no sentido de analisar a possibilidade de integrar o efluente resultante num processo de tratamento biológico, de maneira a respeitar os limites legais de descarga de efluentes.

Depois do tratamento oxidativo também seria importante avaliar a toxicidade do efluente tratado, avaliando a possibilidade de aplicar uma fase de biofiltração, desta forma ocorreria a redução do ferro dissolvido e analisar a ecotoxicidade em certos organismos.

Num estágio mais avançado seria também muito interessante reunir esforços no sentido de arranjar alternativas no tratamento e reaproveitamento das lamas ferrosas, reduzindo desta forma a pegada por elas gerada, segundo a literatura a permuta iónica é um tratamento promissor na recuperação do ferro dissolvido, desta forma ao recuperar o catalisador este pode ser inserido no processo de Fenton, favorecendo a circularidade do processo. .

## Referência Bibliográficas:

Ai Ni Soon, B.H. Hameed(2011). “Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photoassisted” Fenton process. *Desalination*.269(1–3), 1–16.

Ai Y., C. Zhao, L. Sun, X. Wang, L. Liang, (2020). “Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: A molecular dynamics simulation”, *Sci. Total Environ.* 702, 135072.

Aguayo-Villarreal IA, Bonilla-Petriciolet A, Muñoz-Valencia R (2017) “Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions”. *J Mol Liq* 230:686–695.

Almazán-sánchez PT, Linares-hernández I, Martínez-miranda V, Lugo-lugo V (2014) “Wastewater treatment of methyl methacrylate (MMA) by Fenton’s reagent and adsorption”. *Catal Today* 220–222:39–48.

Amaral-Silva, N., R.C. Martins, P. Nunes, S. Castro-Silva, R.M. Quinta-Ferreira, (2017) “From a lab test to industrial application: scale-up of Fenton process for real olive mill wastewater treatment”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92 1336–1344.

Artioli. Y. *Adsorption Encycl. Ecol. Five-Volume Set* (2008), pp. 60-65, 10.1016/B978-008045405-4.00252-4

Babu, D.S.; Srivastava, V.; Nidheesh, P.; Kumar, M.S. (2019) “Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes”. *Sci. Total Environ.*, 696, 133961.

Barbusinsky K. (2009) “Fenton reaction - controversy concerning the chemistry” *Ecol. Chem. Eng.*, 16 (3), pp. 347-358

Bello, M.M., Raman, A.A.A., (2019) “Synergy of adsorption and advanced oxidation processes in recalcitrant wastewater treatment” *Environ Chem Lett* **17**, 1125–1142.

Ben, W., Qiang, Z., Pan, X., Chen, M., (2009). “Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton’s reagent.” *Water Res.* 43, 4392–4402.

Brandt, K.K., Amézquia. A., Backhaus, T., Boxall, A., Coors. , A., Heberer, T., Lawrence, J.R., Lazorchak, J., Schonfeld, J., Snape, J.R., J.R., (2015). “Ecotoxicological

assessment of antibiotics: a call for improved consideration of microorganisms.” *Environ. Int.* 189-205.

Boczka, G.; Fernandes, (2017) “A.Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review.” *Chem. Eng. J.*, 320, 608–633.

Bolan, N.S., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M. B., Scheckel, K., (2014). “Remediation of heavy metal (loid) contaminated soils—to mobilize or to immobilize?” *J. Hazard. Mater* 266, 141-166.

Bolobajev, J., Kattel, E., Viisimaa, M., Goi, A., Trapido, M., Tenno, T., Dulova, N., (2014). “Reuse of ferric sludge as an iron source for the Fenton-based process in wastewater treatment.” *Chem. Eng. J.* 255, 8–13.

Cañizares, P., Paz R., Sáez C., Rodrigo M.A. (2009), “Cost of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes” *J. Environ. Manage.*, 90, pp. 410-420

Cao, G., Sheng, M., Niu, W., Fei, Y., Li, D., (2009). “Regeneration and reuse of iron catalyst for Fenton-like reactions.” *J. Hazard. Mater.* 172, 1446–1449;

CONFRAFI, 2021, Fonte: <https://www.confagri.pt/qual-verdadeiro-impacto-da-suinicultura-no-ambiente/> 6 setembro 2022

Demiral H, Güngör C (2016) “Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse.” *J Clean Prod* 124:103 113.

Domingues, A., Rosa, I.C., Costa, J.P., Rocha-Santos, T.A.P., Gonçalves, F.J.M., Pereira, R., Pereira, J.L., (2020). “Potential of the bivalve *Corbicula fluminea* for the remediation of olive oil wastewaters”. *J. Clean. Prod.* 252, 119773.

Domingues, E., Assunção, N., Gomes, J., Lopes, D.V., Frade, J.R., Quina, M.J., Quinta-Ferreira, R., Martins, R.C., (2019). “Catalytic efficiency of red mud for the degradation of olive mill wastewater through heterogeneous Fenton’s process.” *Water.* 11, 1183.

Domingues, E. Fernandes, J. Gomes, R. C. Martins. (2021a) Advanced oxidation processes perspective regarding swine wastewater treatment. *Sci. Total Environ.*, 776.

Domingues, E., Fernandes, E., Gomes, J., Castro-Silva, S., Martins, R.C., (2021b). “Olive oil extraction industry wastewater treatment by coagulation and Fenton's process.” *J. Water Proc. Eng.* 39, 101818.

Duc M, Thomas F, Gaboriaud F (2006) “Coupled chemical processes at clay/electrolyte interface: a batch titration study of Na-montmorillonites.” *J Colloid Interface Sci* 300:616–625.

ENEAPAI 2030, 2020,  
[https://www.dgadr.gov.pt/images/docs/amb\\_ord/ENEAPAI\\_Aapresentacao\\_pdf](https://www.dgadr.gov.pt/images/docs/amb_ord/ENEAPAI_Aapresentacao_pdf) 8  
março 2022

Epa, (2001). “Method 1684: total, fixed and volatile solids in water, solids and biosolids.” In: U. S. Environmental Protection Agency. Washington, DC.

FOA, (2020). The state of food and agriculture 2020. Overcoming water challenge in agriculture. FOA, Rome.

Gabriel, M., Rosa, G.M., Wastowski, A.D., Costa Jr., J.A., Volpatto, F., (2019). “Use of organic coagulant/flocculant for treatment of effluents generated in intensive rearing of swine.” *Environ. Qual. Manag.* 29, 149 e 154.

Gagol, M.; Przyjazny, A.; Boczkaj, (2018) G.”Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation: A review. *Chem. Eng. J.*”, 338, 599–627.

Garau, G.; Castaldi, P., Santona, L.Deiana, P., Melis, P., (2007). “Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil.” *Geoderma* 142, 47-57

Ge, J.; Zhang, Y.; Heo, Y.-J.; Park, S.-J. (2019) “Advanced design and synthesis of composite photocatalysts for the remediation of wastewater: A review. *Catalysts*”, 9, 122.

Giri, A.S., Golder, A.K., (2014). “Chloramphenicol degradation in Fenton and photo-Fenton: formation of Fe<sup>2+</sup>-chloramphenicol chelate and reaction pathways.” *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 16196–16203.

Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., (1987). “The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.” *Ozone Sci. Eng* 9, 335-352.

Goi, A., Trapido, M., (2002). “Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study.” *Chemosphere* 46 (6), 913-922.

Gomes, J. F., Quinta-Ferreira, M. E., Costa, R., R. M., & Martins, R. C. (2018). “Paraben degradation using catalytic ozonation over volcanic rocks.” *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7346-7357.

Greenberg, A., Clesceri, L., Eaton, A., (1985). “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.” J. Am. Public Health Assoc., Washington, DC.

Gu L, Zhu N, Guo H, Huang S, Lou Z, Yuan H (2013) “Adsorption and Fenton-like degradation of naphthalene dye intermediate on sewage sludge derived porous carbon.” J Hazard Mater 246–247:145–153.

Hodaifa et al. G.Hodaifa G.,M. J. Ochando-Pulido, S. Rodriguez-Vives S., Martinez-Ferez A.(2013)“Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process” Chem. Eng. J., 220 , pp. 117-124

Hua, Y., Heal, K.V., Friesl-Hanl, W., (2017). “The use of red mud as an immobiliser for metal/ metalloid-contaminated soil: a review.” J. Hazard. Mater.

Hu,H. K. Xu (2020) Chapter 8 - physicochemical technologies for HRP and risk control H. Ren, X. Zhang (Eds.), High-Risk Pollutants in Wastewater, Elsevier, pp. 169-207

Haber, F., Willsta'tter, R., (1931). Unparrigkit und radikalatten im reaktionsmechanismus organischer und enzymatischer vorgage. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64, 2844-2856.

Hadjltaief BH, A. Sdiri, W. Ltaief, DP Costa, ME Galvez, BM Zina. (2017). “Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: adsorption and photo-Fenton degradation processes.” C R Chim.

International Aluminium, statistic, Alumina Production, 22 de Jjaneiro 2022: <https://international-aluminium.org/statistics/alumina-production/>

Iakovides, I.C, Pantziaros A.G., Zagklis D.P., Paraskeva C.A., (2016). “Effect of electrolytes/ polyelectrolytes on the removal of solids and organics from olive mill wastewater” J. Chem. Technol. Biotechnol. 91 (2016) 204–211.

Ihsanullah AA, Al-amer AM, Laoui T, Al-marri MJ, Nasser MS, Khraisheh M, Ali M (2016). “Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications.” Sep Purif Technol 157:141–161.

INE – Informação à comunicação social – Destaque, “Recenseamento Agrícola 2019 – Resultados preliminares” – 18 dezembro 2020

Jafari JA, Kakavandi B, Jaafarzadeh N, Kalantary RR, Ahmadi M, Babaei AA (2017) “Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as a heterogeneous persulfate activator: adsorption and degradation studies.” J Ind Eng Chem 45:323–333.

Jamsa, M., Lynch, F., Santana- Sancez, A., Laaksonen, P., Zaitsev, G., Solovchdenko, A., Allahverdiyeva, Y.(2017). “Nutrient removal and biodieal feedstock potential of green alga UHCC0007 grown in municipal watewater under nordic conditions”. *Alga Res* 26, 65-73

João, J.J., Souza da Silva, C., Vieira, J.L., Silveira, M.F., 2020. “Treatment of swine wastewater using the Fenton process with ultrasound and recycled iron.” *Amb. Água Interdiscip. J. Appl. Sci.* 15, 4

Kanakaraju, D.; Glass, B.D. (2018); Oelgemöller, M. “Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review.” *J. Environ. Manag.*, 219, 189–207.

Kishimoto, N., Kitamura, T., Kato, M., & Otsu, H. (2013). Reusability of iron sludge as an iron source for the electrochemical Fenton-type process using Fe<sup>2+</sup>/HOCl system. *Water Research*, 47(5), 1919–1927. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.021>

Khalil, M., Berawi, M.A., Heryanto, R., Rizalie, A., 2019. Waste to energy technology: the potential of sustainable biogas production from animal in Indonesia. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 105, 323–331.

Lau A, Alberto L, Teixeira C, Valéria F, Yokoyama L (2016). “Evaluation of the mercaptobenzothiazole degradation by combined adsorption process and Fenton reaction using iron mining residue.” *Environ Technol* 38:2032–2039.

Lee, H., Shoda, M., (2008). Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 153, 1314–1319.

Li K, Zhao Y, Song C, Guo X (2017). “Magnetic ordered mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composites with synergy of adsorption and Fenton catalysis.” *Appl Surf Sci* 425:526–534.

Lincho, E. Fernandes, J. Gomes, R. C. Martins. (2021). Paraben Compounds— "Part II: An Overview of Advanced Oxidation Processes for Their Degradation." *Sci. Total Environ.* 2021, 11, 3556.

Litter, M.I.; Quici, N. (2010). “Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment.” *Recent Pat. Eng.*, 4, 217–241

Lourenço et al., (2017) A. Lourenço, J. Arnold, J.A.F. Gamelas, O.J. Cayre, M.G. Rasteiro (2017). “Pre-treatment of industrial olive oil mill effluent using low dosage health-friendly cationic polyelectrolytes” *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 6053–6060.

Lui, R., Ceng, L., Song, X., Wei, D., Zheng, W., Qiu, S., Zhao, Y., (2016). "Treatment of digested piggery wastewater with membrane bioreactor" *Environ. Eng Manag., J.* 15(10), 2181-2188.

Ltaïef, A. H., Pastrana-Martinez, L. M., Ammar, S., Gadri, A., Faria, J. L. & S., & M., A. (2017). "Mined pyrite and chalcopyrite as catalysts for spontaneous acidic pH adjustment in fenton and LED photo-fenton-like processes." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 93(4), 1137–1146

Lyu C, Zhou D, Wang J (2016). "Removal of multi-dye wastewater by the novel integrated adsorption and Fenton oxidation process in a fluidized bed reactor." *Environ Sci Pollut Res* 23:20893–20903.

Manenti, D.R, P.A. Soares, A.N. Módenes, F.R. Espinoza-Quiñones, R.A.R. Boaventura, R. Bergamasco, V.J.P. (2015). "Vilar Insights into solar photo-Fenton process using iron (III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment Chem." *Eng. J.*, 266, pp. 203-212

M'Arimi, M.; Mecha, C.; Kiprop, A.; Ramkat, R. (2020). "Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review." *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 121 109669

Milačič, R., Zuliani, T., Ščančar, J., (2012). "Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures." *Sci. Total Environ.* 426, 359–365.

Martins, R.C.; Rossi, A.; Quinta-Ferreira, R.M. "Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement". *J. Hazard. Mater.* 2010, 180, 716–721.

Martins, R.C., Quinta-Ferreira, R.M., (2011). "Comparison of advanced oxidation processes (AOPs) based on O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the remediation of real wastewaters." *J. Adv. Oxid. Technol.* 14.

Martins, R. C., Henriques, L. R., & Quinta-Ferreira, R. M. (2013). Catalytic activity of low cost materials for pollutants abatement by Fenton's process. *Chemical Engineering Science*, 100, 225–233.

Martins, R. C., Ramos, C. M., & Quinta-Ferreira, R. M. (2014). Low-cost catalysts to enhance ozone action on the depuration of olive mill wastewaters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(40), 15357–15368.

Nieto L.M, G. Hodaifa, S. Rodríguez, J.A. Giménez, J. Ochando. (2011) “Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction” *Chem. Eng. J.*, 173, pp. 503-510

OECD-FAO AGRICULTURAL OUTLOOK 2019-2028- Chapter 6 Meat

OECD (2022), Meat consumption (indicator). doi: 10.1787/fa290fd0-en (Accessed on 07 September 2022): <https://data.oecd.org/agrooutput/meat-consumption.htm#indicator-chart>

Rivas, F. J., Beltrán, F. J., Gimeno, O., & Alvarez, P. (2003). “Optimisation of Fenton’s reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines.” *Journal of Hazardous Materials*, 96(2–3), 277-290.

Rakshit Ameta, Anil K. Chohadia, Abhilasha Jain, Pinki B, Punjabi, (2018) “Advanced Oxidation Processes for wastewater treatment”, *Emerging Green Chemical Technology*, 49-87

Ribeiro, A.R.; Nunes, O.C.; Pereira, M.F.R.; Silva, A.M.T. (2015). “An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive” 2013/39/EU. *Environ. Int.*, 75, 33–51.

Rizzo, L; Gernjak, w; Krzeminski, P.; Malato, S.;McArdell, CS.; Perez, J.A.S.; Schaar, H.; Fatta-Kassions, D. Best available technologies and treatment trains to address current challenges in urban wastewater reuse for irrigation of crops in EU countries. *Sci. Total Environ.*2020, 710,136312.

Ruoyun Lin, Yang Li, TianzhiYong, Wenxing Cao, Junsheng Wu, Yafei Shen, (2022) “Synergistic effects of oxidation, coagulation and adsorption in the integrated fenton-based process for wastewater treatment: A review” *J. of Environmental Management* vol 306 114460

S. Gouveia, (2011). “Caracterização do sector de suinicultura e Medidas de Ação em curso: Região Hidrográfica do Tejo e Bacias Hidrográficas das Ribeiras do Oeste” 7-24.

Santonja, G.G., Georgitzikis, K., Scalet, B.M., Montobbio, P., Roudier, S., Sancho, L.D., (2017). “Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Intensive Rearing of Poultry or Pigs.

Sarmah. A.K., Meyer, M.T, Boxall., (2006).” A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects veterinary antibiotics.” (VAs) in the environment. *Chemosphere*. 65, 725-759.

Sónia Amaro, Luís Ribeiro, Eduardo Paralta; Francisco Cardoso Pinto (2006); “Aplicação de efluentes de suiniculturas como fertilizantes na agricultura: impacto da qualidade dos meios hídricos, um caso de estudo em Santiago do Cacém”, Alentejo, março de 2006.

Sreeja P H, Sosamony K J b, A, (2016). “Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-Fenton Process for Textile Wastewater Treatment”. *Procedia technology*, vol24, 217-223.

Park, J.H., Cho, I.H., Chang, S.W., (2006). “Comparison of Fenton and photo-Fenton processes for livestock wastewater treatment.” *J. Environ. Sci. Health Pt B* 41 (2), 109–120.

Park, J.H., Shin, D.S., Lee, J.K., (2019). “Treatment of high-strength animal industrial wastewater using photo-assisted Fenton oxidation coupled to photocatalytic technology.” *Water* 11, 1553.

Paździor, K.; Bilińska, L.; Ledakowicz, S. (2019). “A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment.” *Chem. Eng. J.* 2019, 376, 120597.

Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., (2006) “Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry.” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (1), 1–84.

Pinho I. A., V. Daniela, Lopes, Martins Rui C., Quina J. Margarida (2017). “Phytotoxicity assessment of olive mill solid wastes and the influence of phenolic compounds” *Chemosphere* 185 (2017) 258 e 267

Pramanik, S.K., Suja, F.B., Zain, S.M., Pramanik, B.K., (2019). “The anaerobic digestion process of biogas production from food waste: prospects and constraints.” *Bioresour. Technol. Rep.* 100310.

Prieto-Rodríguez, L.; Spasiano, D.; Oller, I.; Fernández-Calderero, I.; Agüera, A.; Malato, S. (2013) “Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants.” *Catal. Today*, 209, 188–194.

Qu W., C. Zhang, Y. Zhang, S.-H. Ho (2019). “Optimizing real swine wastewater treatment with maximum carbohydrate production by a newly isolated indigenous microalga *Parachlorella kessleri* QWY28 *Bioresour. Technol.*, 289, p. 121702

Qian, M., Yang, L., Chen, X., Li, K., Xue, W., Li, Y., Zhao, H., Cao, G., Guan, X., Shen, G., (2020). “The treatment of veterinary antibiotics in swine wastewater by biodegradation and Fenton-like oxidation.” *Sci. Total Environ.* 710, 136299.

Ramírez-sosa DR, Castillo-borges ER, Méndez-novelo RI, Sauri-riancho MR, Barceló-quintal M, Marrufo-gómez JM (2013) “Determination of organic compounds in landfill leachates treated by Fenton–adsorption.” *Waste Manag* 33:390–395.

Riaño, B., Coca, M., García-Gonzalez, M.C., (2014). Evaluation of Fenton method and ozonebased processes for colour and organic matter removal from biologically pre-treated swine manure. *Chemosphere* 117, 193–199.

Rivera-Ultrilla, J.; Bautista-Toledo, I.; Ferro-García, M.; Moreno-Castilla, C. (2001). “Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption.” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76, 1209–1215.

Wang J., Zhou X.m Waigi M. G., Gudda F., (2019). “Simultaneous Removal of Estrogens and Antibiotics from Livestock Manure Using Fenton Oxidation Technique. *Catalysts*.” 9(8), 644.

Wang, S., Ang, H.M., Tadé, M.O., Mud, R., (2008). “Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes.” *Chemosphere* 72, 1621–1635.

Wang, P., Liu, D.Y., (2012). “Physical and chemical properties of sintering red mud and bayer red mud and the implications for beneficial utilization.” *Materials* 5 (10), 1800–1810.

Wang S, Han Y, Cao X, Zhao D (2016) “Enhanced degradation of trichloroethylene using bentonite-supported nanoscale Fe/Ni and humic acids.” *Environ Chem Lett* 14:237–242.

Sutar, H. (2014). “Progress of Red Mud Utilization: An Overview.” *American Chemical Science Journal*, 4(3), 255–279.

USDA FAZ PSD, (2020). “Livestock and Poultry: world Markets and trade.

Van, D.P., Fujiwara, T., Tho, B.L., Toan, P.P.S., Minh, “A review of anaerobic digestion systems for biodegradablewaste: configurations, operating parameters, and current trends.” *Environ. Eng. Res.* 25 (1), 1–17.

Zagklis D.P., P.G. Koutsoukos, C.A. Paraskeva, (2012) “A combined coagulation/flocculation and membrane filtration process for the treatment of paint industry wastewaters”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51. 15456–15462.

Zhang, X. (2018). “Bioprocessing for elimination antibiotics and hormones from swine wastewater.” *Sci Total Environ.* 621, 1664-1682.

Zhang, M., Cu, J., Liu, Y. (2019). "Engineering feasibility, economic viability and environmental sustainability of energy recovery from nitrous oxide in biological wastewater treatment plant." *Biores. Tech.* 282, 514-519

Zeng, Z., Zhang, M., Kong, D., Li, Y., Yu, T., Li, W., Xu, D., Zhang, W., Shan, S, S., Zeng, P., (2019). "Enhance anaerobic treatment of swine wastewater with exogenous granular sludge: performance and mechanism." *Sci Total Environ.* 697, 134180

WWF- world wildlife. Water scarcity. 2020. Available online: <https://www.worldwildlife.org/threats/water-scarcity>