

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

Aplicação do fotoreator FluHelik na remediação de águas contaminadas com 3-amino-5-metilsoxazol por processos de oxidação avançados

Dissertação de Mestrado

de

ANA GRACINDA FERRÁS FARIA

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Laboratory of Separation and Reaction Engineering-Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM)



Orientador na FEUP: **Doutor Vítor Jorge Pais Vilar**

Co-orientador na FEUP: **Doutora Maria Francisca da Costa Moreira**

Departamento de Engenharia Química

Porto, janeiro de 2017

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2016/2017

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
Rua Dr. Roberto Frias
4200-465 PORTO
Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

Correio eletrónico: feup@fe.up.pt

Endereço eletrónico: <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita a referência a Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente – 2016/2017 – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2017.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respetivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Doutor Vítor Vilar, pela oportunidade de trabalhar sob sua orientação, e um muito obrigado pelo apoio e o incentivo em cada passo deste trabalho. À minha co-orientadora, Doutora Francisca Moreira, pelo acompanhamento e disponibilidade demonstrada em todas as fases cruciais, bem como a compreensão das minhas limitações e dificuldades, o que muito contribuiu para o meu crescimento pessoal e académico.

Agradeço a toda equipa do laboratório E404A do LSRE, que ao longo do último semestre me acompanhou, em especial à Elvira e ao Jonathan, pela ajuda e ensinamentos.

Ao Laboratório associado LSRE-LCM pelo suporte financeiro no âmbito do projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.

A ti, Andrés Rosero, obrigado pelo carinho, companheirismo e motivação nos momentos mais complicados.

Por fim, um agradecimento muito especial aos meus pais, ao meu irmão Gaspar e aos meus queridos avós maternos, por todo amor e suporte dado ao longo destes anos, pois sem vocês seria tudo muito mais complicado.

Muito Obrigada!

Resumo

Neste estudo, foi investigada a aplicação de um novo fotoreator, designado FluHelik, na remediação de águas contaminadas com o composto 3-amino-5-metilsoxazol (3-AMI) por diferentes Processos de Oxidação Avançados (POA's), tais como: fotólise com radiação ultravioleta-C (UVC), fotólise do peróxido de hidrogénio com radiação UVC ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), oxidação anódica (OA), OA com H_2O_2 eletrogerado (OA- H_2O_2) e OA- H_2O_2 com radiação UVC (OA- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$). O fotoreator FluHelik corresponde a um reator tubular em que uma carcaça cilíndrica em aço inoxidável com entradas tangenciais contém no seu interior uma manga de quartzo concêntrica preenchida com uma lâmpada UVC. Inicialmente, o fotoreator FluHelik foi caracterizado em termos do fluxo fotónico. Posteriormente, a eficiência do FluHelik foi comparada com a obtida para um reator de jatos convencional. O FluHelik conduziu a uma maior eficiência de mineralização da 3-AMI em comparação com o reator de jatos. A eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ usando o fotoreator FluHelik foi avaliada à escala laboratorial (capacidade de 544 mL) e à escala pré-piloto (capacidade de 7,6 L). A viabilidade do aumento de escala foi comprovada. A degradação da 3-AMI usando o FluHelik foi avaliada em duas matrizes: (i) água ultrapura (com adição de sulfato de sódio nos processos eletroquímicos), e (ii) água residual recolhida à saída do tratamento secundário de uma Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) municipal. A eficiência dos diferentes processos na degradação da 3-AMI usando o fotoreator FluHelik foi estudada em função de diferentes condições operatórias, designadamente: (i) caudal de recirculação ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), (ii) concentração de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), (iii) potência da lâmpada UVC (fotólise UVC e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), e (iv) densidade de corrente (OA). A aplicação de caudais de 50 a 200 L h^{-1} conduziu a degradações semelhantes da molécula 3-AMI usando o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. O aumento da concentração de H_2O_2 teve um efeito positivo na degradação da 3-AMI para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, obtendo-se uma concentração ótima entre 100 e 200 mg L^{-1} usando a matriz preparada com água ultrapura e 400 mg L^{-1} usando como matriz a água residual da ETAR. Aumentando a potência da lâmpada UVC entre 4 e 6 W, a degradação da 3-AMI foi favorecida usando os processos UVC e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. O aumento da densidade de corrente na OA proporcionou degradações crescentes. Nas melhores condições operacionais, a eficiência dos vários processos no que respeita à degradação da 3-AMI pôde ser ordenada na mesma sequência para as duas matrizes testadas: $\text{OA} \approx \text{OA-}\text{H}_2\text{O}_2 \ll \text{UVC} < \text{OA-}\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC} < \text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. O processo UVC apresentou bons resultados na quebra da molécula primordial de 3-AMI, no entanto, foi o processo menos eficiente no que respeita à mineralização, levando a um decaimento de apenas 6%.

Palavras-Chave: Fotoreator FluHelik; 3-amino-5-metilsoxazol; Processos de Oxidação Avançados; Tratamento de Efluentes

Abstract

In this study, it was assessed the application of a new photoreactor, called FluHelik, in the remediation of waters contaminated with 3-amino-5-methylisoxazole (3-AMI) using various Advanced Oxidation Processes (AOPs) such as: photolysis with ultraviolet-C radiation (UVC), photolysis of hydrogen peroxide with UVC radiation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), anodic oxidation (AO), AO with electrogenerated H_2O_2 (AO- H_2O_2) and AO- H_2O_2 with UVC radiation (AO- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$). The FluHelik photoreactor corresponds to a tubular reactor in which a stainless steel cylindrical housing with tangential inputs contains a concentric quartz tube filled with an UVC lamp. Initially, the FluHelik photoreactor was characterized in terms of photonic flux. Afterwards, the efficiency of the FluHelik reactor was compared to that of a conventional jets reactor. The FluHelik led to a higher mineralization efficiency of 3-AMI in comparison with the jets reactor. The efficiency of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ process using the FluHelik photoreactor was assessed at lab scale (capacity of 544 mL) and pre-pilot scale (capacity of 7.6 L). The feasibility of scale-up was proved. The degradation of 3-AMI was assessed by applying two matrices: (i) ultrapure water (with addition of sodium sulfate in electrochemical processes), and (ii) wastewater collected after a secondary treatment of a municipal Wastewater Treatment Plant (WWTP). The efficiency of the various processes for the degradation of 3-AMI was studied under different operational conditions using the FluHelik reactor, namely: (i) recirculation flow rate ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), (ii) H_2O_2 concentration ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), (iii) UVC lamp power (UVC photolysis and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), and (iv) current density (AO). The application of recirculation flow rates from 50 to 200 L h^{-1} led to similar 3-AMI degradations using the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ system. The increase in H_2O_2 concentration had a positive effect in the 3-AMI degradation for the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ system, resulting in an optimal concentration from 100 to 200 mg L^{-1} using the matrix prepared with ultrapure water and 400 mg L^{-1} using the WWTP effluent. Increasing the UVC lamp power between 4 and 6 W, the 3-AMI degradation was favored using the UVC and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ processes. The increase on current density in AO led to rising degradations. Under the best operational conditions, the processes efficiency as regards 3-AMI content decay could be arranged in the same order for both matrices: $\text{AO} \approx \text{AO-}\text{H}_2\text{O}_2 \ll \text{UVC} < \text{AO-}\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC} < \text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. The UVC process showed good results for the primordial 3-AMI molecule rupture, however, it was the less efficient process as regards mineralization, promoting a decay of only 6%.

Key words: FluHelik Photoreactor; 3-amino-5-methylisoxazole; Advanced Oxidation Processes; Effluents Treatment

Declaração

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

Ana Faria

Porto, _____ de _____ de 2016

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Organização da Dissertação	3
2. Contexto e Estado da Arte.....	5
2.1. Problemática	5
2.2. Processos de Oxidação Avançados.....	6
2.2.1. UV	7
2.2.2. H ₂ O ₂	8
2.2.3. H ₂ O ₂ /UV.....	8
2.2.4. OA.....	8
2.2.5. OA-H ₂ O ₂	9
2.2.6. OA-H ₂ O ₂ /UV	10
3. Materiais e Métodos	11
3.1. Reagentes.....	11
3.1.1. Efluente da ETAR	12
3.2. Determinações Analíticas	13
3.3. Actinometria	15
3.4. Unidades Experimentais	16
3.4.1. Unidade à Escala Laboratorial	16
3.4.2. Unidade à Escala Pré-Piloto	18
3.5. Procedimento Experimental.....	19
3.5.1. Unidade à escala laboratorial	19
3.6. Modelo Cinético da Degradação	20
4. Resultados e Discussão.....	21

4.1. Fluxo Fotônico	21
4.2. Degradações de 3-AMI em Água Ultrapura à Escala Laboratorial.....	23
4.2.1. Influência do Caudal	23
4.2.2. Influência da Concentração de H ₂ O ₂	26
4.2.3. Influência da Potência da Lâmpada UVC	29
4.2.4. Influência do Tipo de Reator	32
4.2.5. Influência da Densidade de Corrente na OA	34
4.2.6. Comparação dos Vários Processos	35
4.3. Degradação da 3-AMI em Água Ultrapura à Escala Pré-piloto.....	37
4.3.1. Influência da Concentração de H ₂ O ₂	37
4.4. Comparação dos Resultados Obtidos à Escala Laboratorial e Pré-piloto.....	39
4.5. Degradação da 3-AMI à Escala Laboratorial usando uma Matriz de Efluente de uma ETAR.....	41
4.5.1. Características do Efluente da ETAR	41
4.5.2. Influência da Concentração de H ₂ O ₂	41
4.5.3. Comparação dos Vários Processos	43
5. Conclusão.....	45
6. Referências Bibliográficas.....	47

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura molecular dos compostos SMX e 3-AMI [1].	5
Figura 2 – Esquema da (a) unidade experimental à escala laboratorial com o fotoreator FluHelik e com o fotoreator de jatos e (b) célula eletroquímica.	17
Figura 3 – Fotos da instalação na escala de laboratório com reator FluHelik aço inoxidável em (a), reator FluHelik vidro em (b) e reator Jatos (vidro) em (c) usando uma lâmpada UVC.	18
Figura 4 – Esquema da unidade experimental à escala pré-piloto.	19
Figura 5 - Influência do caudal sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada e (b) a concentração de COD normalizada em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L ⁻¹ usando o processo de H ₂ O ₂ /UVC, reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, 20 °C, lâmpada UVC de 6W e [H ₂ O ₂] ₀ de 100 mg L ⁻¹ . Caudal: (■) 10, (●) 50, (▲) 100 e (◆) 200 L h ⁻¹	23
Figura 6 - Influência da concentração de H ₂ O ₂ sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada, (b) a concentração de COD normalizada e (c) o consumo de H ₂ O ₂ em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L ⁻¹ usando o processo de H ₂ O ₂ /UVC com a lâmpada UVC de 4W, reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, 20 °C e caudal de 50 L h ⁻¹ . [H ₂ O ₂] ₀ : (●) 100, (▲) 200 e (◆) 400 mg L ⁻¹	26
Figura 7 - Influência da concentração de H ₂ O ₂ sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada, (b) a concentração de COD normalizada e (c) o consumo de H ₂ O ₂ em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L ⁻¹ usando o processo de H ₂ O ₂ /UVC com a lâmpada UVC de 6W, reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, 20 °C e caudal de 50 L h ⁻¹ . [H ₂ O ₂] ₀ : (■) 50, (●) 100, (▲) 200 e (◆) 400 mg L ⁻¹	27
Figura 8 - Influência da concentração de H ₂ O ₂ sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada, (b) a concentração de COD normalizada e (c) o consumo de H ₂ O ₂ em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L ⁻¹ usando o processo de H ₂ O ₂ /UVC com a lâmpada UVC de 11W, reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, 20 °C e caudal de 50 L h ⁻¹ . [H ₂ O ₂] ₀ : (●) 100, (▲) 200 e (◆) 400 mg L ⁻¹	28
Figura 9 – Efeito da potência da lâmpada UVC na eficiência da fotólise UVC em termos de (a) concentração de 3-AMI normalizada e (b) concentração de COD normalizada em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L ⁻¹ no reator FluHelik de aço inoxidável	

à escala laboratorial, pH neutro, 20 °C e caudal de 50 L h ⁻¹ . Lâmpada UVC: (■) 4W, (●) 6W, (▲) 11W.	29
Figura 10 - Espectro de absorção de uma solução com 20,0 mg 3-AMI L ⁻¹ preparada com água ultrapura.	30
Figura 11 - Efeito da potência da lâmpada UVC na eficiência do processo H ₂ O ₂ /UVC em termos de (a) concentração de 3-AMI normalizada, (b) concentração de COD normalizada e (c) consumo de H ₂ O ₂ em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L ⁻¹ no reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, 20 °C, caudal de 50 L h ⁻¹ e [H ₂ O ₂] ₀ de 100 mg L ⁻¹ . Lâmpada UVC: (■) 4W, (●) 6W, (▲) 11W.	31
Figura 12 - Comparação do tipo de reator sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada e (b) a concentração de COD normalizada em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L ⁻¹ usando o processo de H ₂ O ₂ /UVC com a lâmpada UVC de 6W, pH neutro, 20 °C, Q de 50 L h ⁻¹ e [H ₂ O ₂] ₀ de 100 mg L ⁻¹ . Reator: (■) FluHelik de aço inoxidável, (●) FluHelik de vidro, (▲) Jatos (vidro).	32
Figura 13 - Influência da densidade de corrente no processo OA em termos de (a) concentração de 3-AMI normalizada e (b) concentração de COD normalizada em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L ⁻¹ no reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, 20 °C, lâmpada UVC de 6 W e caudal de 50 L h ⁻¹ . Densidade de corrente: (■) 5, (●) 25, (▲) 50 e (◆) 100 mA cm ⁻²	34
Figura 14 - Comparação de processos em termos de (a) concentração de 3-AMI normalizada e (b) concentração de COD normalizada em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L ⁻¹ no reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, 20 °C, caudal de 50 L h ⁻¹ , lâmpada UVC de 6 W para UVC, H ₂ O ₂ /UVC e OA-H ₂ O ₂ /UVC, [H ₂ O ₂] ₀ de 100 mg L ⁻¹ para H ₂ O ₂ /UVC e j de 5 mA cm ⁻² e adição de 7,0 mg Na ₂ SO ₄ L ⁻¹ para OA, OA-H ₂ O ₂ e OA-H ₂ O ₂ / UVC. Processos: (■) UVC, (●) H ₂ O ₂ /UVC, (▲) OA, (◆) OA-H ₂ O ₂ e (★) OA-H ₂ O ₂ /UVC.	36
Figura 15 - Influência da concentração de H ₂ O ₂ sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada, (b) a concentração de COD normalizada e (c) o consumo de H ₂ O ₂ em função do tempo na degradação de soluções contendo 20,0 mg 3-AMI L ⁻¹ usando o processo de H ₂ O ₂ /UVC, reator FluHelik de aço inoxidável à escala pré-piloto (45 L), pH neutro, temperatura ambiente, lâmpada UVC de 95 W e caudal de 7500 L h ⁻¹ . [H ₂ O ₂] ₀ : (■) 50, (●) 100, (▲) 200 e (◆) 400 mg L ⁻¹	37

Figura 16 - Processo de H_2O_2/UVC à (■) escala laboratorial versus (●) escala pré-piloto em termos da concentração de 3-AMI normalizada em função da energia UV acumulada na degradação de soluções contendo $20,0 \text{ mg 3-AMI L}^{-1}$ a pH neutro, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (escala laboratorial) ou temperatura ambiente (escala pré-piloto), lâmpada UVC de 6 W (escala laboratorial) ou 95 W (escala pré-piloto) e caudal de 50 L h^{-1} (escala laboratorial) ou 7500 L h^{-1} (escala pré-piloto). $[H_2O_2]_0$: (a) 50, (b) 100, (c) 200 e (d) 400 mg L^{-1}39

Figura 17 - Processo de H_2O_2/UVC à (■) escala laboratorial versus (●) escala pré-piloto em termos da concentração de COD normalizada em função da energia UV acumulada na degradação de soluções contendo $20,0 \text{ mg 3-AMI L}^{-1}$ a pH neutro, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (escala laboratorial) ou temperatura ambiente (escala pré-piloto), lâmpada UVC de 6 W (escala laboratorial) ou 95 W (escala pré-piloto) e caudal de 50 L h^{-1} (escala laboratorial) ou 7500 L h^{-1} (escala pré-piloto). $[H_2O_2]_0$: (a) 50, (b) 100, (c) 200 e (d) 400 mg L^{-1}40

Figura 18 - Influência da concentração de H_2O_2 sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada, (b) a concentração de COD normalizada e (c) o consumo de H_2O_2 em função do tempo na oxidação de um efluente de ETAR fortificado com $20,0 \text{ mg 3-AMI L}^{-1}$ usando o processo de H_2O_2/UVC com a lâmpada UVC de 6W , reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e caudal de 50 L h^{-1} . $[H_2O_2]_0$: (■) 50, (●) 100, (▲) 200, (◆) 400 e (★) 600 mg L^{-1}42

Figura 19 - Comparação de processos em termos de (a) concentração de 3-AMI normalizada e (b) concentração de COD normalizada em função do tempo na oxidação de um efluente de ETAR fortificado com $20,0 \text{ mg 3-AMI L}^{-1}$ no reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal de 50 L h^{-1} , lâmpada UVC de 6W para UVC, H_2O_2/UVC e OA- H_2O_2/UVC , $[H_2O_2]_0$ de 400 mg L^{-1} para H_2O_2/UVC e j de 5 mA cm^{-2} para OA, OA- H_2O_2 e OA- H_2O_2/UVC . Processos: (■) UVC, (●) H_2O_2/UVC , (▲) OA, (◆) OA- H_2O_2 e (★) OA- H_2O_2/UVC44

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Potencial de oxidação de diferentes oxidantes [18].	6
Tabela 2 - Tipos de POA's [17].	7
Tabela 3 – Principais características da substância 3-AMI.	11
Tabela 4 – Características físico-químicas do efluente da ETAR.	12
Tabela 5 – Descrição das determinações analíticas.	13
Tabela 6 – Parâmetros analíticos das curvas de calibração de 3-AMI.	14
Tabela 7 – Fluxo fotônico à escala laboratorial determinado por actinometria com H ₂ O ₂ a 20 °C.	21
Tabela 8 - Fluxo fotônico à escala pré-piloto no reator FluHelik de aço inoxidável usando uma lâmpada UVC de 95 W à temperatura ambiente determinado por actinometria com H ₂ O ₂ .	22
Tabela 9 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem relativas ao decaimento da 3-AMI (k_{3-AMI}) e à redução do DOC (k_{DOC}), juntamente com os valores correspondentes de coeficiente de determinação (R^2) e variância residual (S^2_R), obtidos para as degradações sob as condições das Figuras 5 a 18.	24

Notação e Glossário

Símbolos

E°	Potencial Redox Padrão	V/SHE
F_0	Fluxo Fotónico	Einstein s^{-1} ou $J s^{-1}$
J	Densidade de Corrente	$mA cm^{-2}$
λ	Comprimento de Onda	nm

Lista de Siglas

3-AMI	3-amino-5-metilisoxanol
DDB	Diamante Dopado com Boro
CCL 4	<i>Contaminant Candidate List 4</i>
CDT	Carbono Dissolvido Total
CID	Carbono Inorgânico Dissolvido
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CBO₅	Carência Bioquímica de Oxigénio a 5 dias
CQO	Carência Química de Oxigénio
EPA	US Environmental Protection Agency
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FDT	Ferro Dissolvido Total
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LCM	<i>Laboratory of Catalysis and Materials</i>
LSRE	<i>Laboratory of Separation and Reaction Engineering</i>
OA	Oxidação Anódica
OD	Oxigénio Dissolvido
PTFE	Politetrafluoroetileno
POA's	Processos de Oxidação Avançados
SMX	Sulfametoxazol
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
UV	Ultravioleta

Nomes Químicos

HO•	Radical Hidroxilo
H₂O₂	Peróxido de Hidrogénio
HO₂•	Radical Hidroperóxido
IrO₂	Dióxido de Irídio
O₂	Oxigénio
O₃	Ozono
PbO₂	Dióxido de Chumbo
Pt	Platina
SnO₂	Dióxido de Estanho
TiO₂	Dióxido Titânio

1. Introdução

1.1. Enquadramento

A Revolução Industrial foi um marco na história mundial, dando início à evolução e ao aparecimento de várias áreas científicas. Uma das áreas que mais progrediu, principalmente nas últimas décadas, foi a indústria farmacêutica com a conceção de vários fármacos como antibióticos, ansiolíticos, analgésicos e antidepressivos [1]. Paralelamente a esse desenvolvimento, ocorreu um aumento da contaminação do meio ambiente com fármacos [2]. Apesar de até agora não haver indícios de que a saúde humana possa ser gravemente afetada, já se tem observado alterações nos ecossistemas como feminização de organismos aquáticos, neurotoxicidade, desregulação endócrina, cancro e proliferação de agentes patogénicos resistentes aos antibióticos [3, 4].

Os compostos farmacêuticos representam uma classe de micropoluentes, isto é, substâncias presentes em águas e águas residuais em baixas concentrações na ordem dos μg e ng por litro com um carácter persistente e que se acumulam nos ecossistemas [3]. Para além dos fármacos, existem outros micropoluentes tais como pesticidas, detergentes, cosméticos, solventes, hidrocarbonetos e metais pesados. Devido ao seu carácter recalcitrante, as tecnologias convencionais de tratamento de efluentes utilizadas nas Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR's) têm-se mostrado ineficientes na remoção destes contaminantes [5].

Um dos antibióticos mais prescritos globalmente é o sulfametoxazol (SMX), frequentemente usado como parte de uma combinação sinérgica com a trimetoprima. Em 2004, constava que se vendiam anualmente cerca de 6 toneladas do antibiótico SMX na Polónia e, em 2007, a combinação dos antibióticos SMX e trimetoprima foi a sexta mais prescrita no Canadá [2, 6].

Na última década, têm surgido vários regulamentos de monitorização de micropoluentes em águas superficiais e subterrâneas e em águas residuais. Na União Europeia, as diretivas 2008/105/CE e 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho apresentam 45 substâncias prioritárias que representam risco para meio ambiente no domínio da política da água [7]. Estas diretivas foram adaptadas para a legislação portuguesa através dos Decreto-Lei 103/2010 e 218/2015, respetivamente. Ainda em 2015, a Comissão Europeia aprovou a Decisão de Execução 2015/495, que estabelece uma lista de 17 substâncias para monitoramento, entre as quais 7 produtos farmacêuticos. A tendência é para que os limites de descarga dos micropoluentes no meio ambiente venham a ser legislados, tal como acontece já na Suíça. Neste país, entrou em vigor em

2016 uma legislação sobre a eliminação de micropoluentes durante o tratamento em ETAR's [8]. Segundo esta legislação, o tratamento deve reduzir pelo menos 80% do teor de 5 substâncias numa lista de 11 fármacos e 1 biocida, entre os quais o SMX. Nos Estados Unidos, a EPA propôs a *Contaminant Candidate List (CCL 4)* em 2015, que neste momento ainda está em revisão. Nesta publicação, apresenta-se uma lista que inclui 100 produtos químicos e 12 contaminantes microbianos que não estão sujeitos a qualquer regulamentação de água potável primária nacional. Desta lista, a EPA deverá determinar 5 ou mais contaminantes que serão regulamentados [9].

Os Processos de Oxidação Avançados (POA's), adsorção por carvão ativado e processos de separação com recurso a membranas como é o caso da microfiltração, nanofiltração e osmose inversa têm sido amplamente testados na remoção de micropoluentes de águas [10]. Os POA's têm recebido um interesse especial por parte da comunidade científica devido à sua elevada eficiência. Estes processos têm por princípio a formação de radicais hidroxilo (HO^\bullet) capazes de mineralizar os micropoluentes a dióxido de carbono, água e ácidos minerais [2].

1.2. Objetivos

A presente dissertação foca-se na aplicação de um fotoreator inovador, designado FluHelik, na degradação de águas contaminadas com o composto 3-amino-5-metilisoxazol (3-AMI), um subproduto da degradação biológica do antibiótico SMX, com recurso a diferentes POA's. O fotoreator FluHelik foi desenhado no LSRE-LCM e conta com as seguintes principais vantagens face a um reator de jatos convencional: (i) permite maximizar a turbulência do fluido, promovendo a sua mistura, e (ii) leva à ocorrência de um padrão de escoamento helicoidal, o qual favorece a irradiação do fluido, tornando-a mais uniforme. Este fotoreator foi inicialmente caracterizado em termos de fluxo fotónico. Posteriormente, a sua eficiência foi comparada com a obtida para um reator convencional de jatos aquando da aplicação do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. Para além disso, foi testada a viabilidade de implementação do reator FluHelik para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ quer à escala laboratorial quer à escala pré-piloto. Duas matrizes aquosas foram aplicadas: água ultrapura e um efluente real recolhido após o tratamento secundário de uma ETAR municipal. Foram testados os seguintes POA's: fotólise com radiação ultravioleta-C (UVC), fotólise do peróxido de hidrogénio com radiação UVC ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), oxidação anódica (OA), OA com eletrogeração de H_2O_2 (OA- H_2O_2) e OA- H_2O_2 com radiação UVC (OA- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$). A influência de várias condições operacionais na eficiência dos diferentes processos foi amplamente estudada, nomeadamente: (i) do caudal de recirculação no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, (ii) da concentração de H_2O_2 no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, (iii) da potência da lâmpada UVC nos sistemas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ e fotólise UVC, e (iv) da densidade de corrente no sistema OA.

1.3. Organização da Dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos, incluindo o presente capítulo introdutório, Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão e, por fim, Conclusão. O primeiro capítulo apresenta uma breve introdução sobre a problemática dos fármacos e os seus impactos, bem como os regulamentos e a importância da utilização de novas tecnologias para o tratamento de águas residuais contaminadas com estes micropoluentes emergentes. Adicionalmente, são apresentados os respetivos objetivos e a estrutura desta dissertação. No segundo capítulo, o estado da arte, aborda-se primeiramente o composto 3-AMI, e, de seguida, são apresentados os POA's e o seu estado atual de aplicação. O terceiro capítulo, materiais e métodos, descreve os reagentes, determinações analíticas, unidades experimentais e respetivo procedimento experimental usados na presente dissertação. O quarto capítulo, resultados e discussão, aborda em primeiro lugar os resultados de fluxo fotónico obtidos para os sistemas usados. De seguida, são abordadas as degradações de 3-AMI em água ultrapura à escala laboratorial, onde é avaliada a influência de vários parâmetros na eficiência de degradação dos POA's e é feita uma comparação entre os vários POA's aplicados. Posteriormente, é avaliada a degradação da 3-AMI em água ultrapura à escala pré-piloto, onde é estudado efeito da concentração de H_2O_2 no processo H_2O_2/UVC . Os resultados obtidos nas duas escalas em análise são então comparados. Por fim, é abordada a degradação da 3-AMI usando como matriz um efluente de uma ETAR, tendo-se avaliado a influência da concentração de H_2O_2 no processo H_2O_2/UVC e também realizado a comparação da eficiência dos diferentes POA's. No quinto capítulo, apresenta-se sucintamente as principais conclusões do presente estudo.

2. Contexto e Estado da Arte

2.1. Problemática

Uma das famílias de fármacos mais conhecidas é a das sulfonamidas, que contém na sua estrutura espécies orgânicas de azoto [1]. O SMX pertence a esta família e é um dos antibióticos mais frequentemente prescritos em países desenvolvidos para tratar infeções humanas e em animais, e é também utilizado como complemento alimentar na pecuária [11]. Cerca de 85% da dose de SMX ingerida é metabolizada no fígado, enquanto a restante parte, não metabolizada, é excretada através das fezes e urina, entrando na rede de esgotos e posteriormente encaminhado para as ETAR's [12].

Tal como para a grande maioria dos antibióticos, os tratamentos convencionais não são eficazes na degradação do SMX [11]. Assim sendo, vários POA's têm sido testados, tais como: ozonização [11], Fenton, O₃/UVC, H₂O₂/UVC, H₂O₂/O₃/UVC [13], TiO₂/UVA [14], OA [5], foto-Fenton [13] e foto-Fenton em combinação com agentes complexantes [15].

Reis et al. [16] verificaram que durante a oxidação biológica do SMX é formado um subproduto denominado 3-AMI. A acumulação de 3-AMI corresponde a uma proporção estequiométrica para com a degradação de SMX. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular dos compostos SMX e 3-AMI [1].

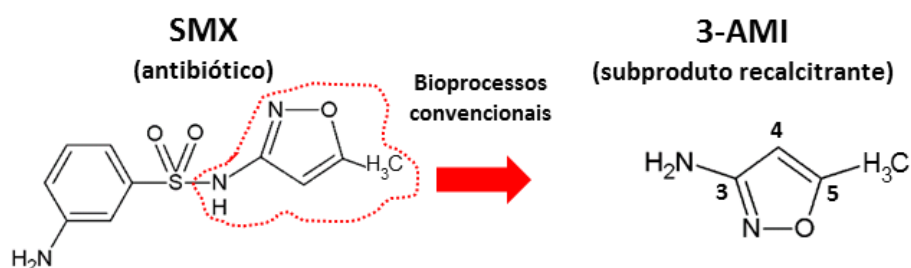


Figura 1 - Estrutura molecular dos compostos SMX e 3-AMI [1].

Embora existam vários estudos que refiram a 3-AMI como subproduto da degradação das sulfonamidas, existem poucas pesquisas que se foquem nos tratamentos para a sua remoção. Souza et al. [1] investigaram a degradação da 3-AMI através dos POA's foto-Fenton solar e foto-Fenton solar com o auxílio de ligantes orgânicos, tendo alcançado taxas de degradação elevadas. Wang et al. [12] relataram como subprodutos da 3-AMI os ácidos oxâmico, oxálico, maleico, fórmico e acético, e Gonçalves, et al. [11] acrescentaram o ácido pirúvico como subproduto.

2.2. Processos de Oxidação Avançados

Os POA's têm ganhado cada vez mais notoriedade nos últimos anos como uma alternativa emergente e promissora ao tratamento convencional de efluentes. Estes processos degradam os contaminantes através de uma série de reações químicas e não apenas de transferência de fase, como acontece, por exemplo, na adsorção por o carvão ativado [17]. Estes processos apresentam uma elevada eficiência no tratamento de efluentes contaminados com compostos recalcitrantes e tóxicos [18].

Os POA's baseiam-se na utilização de oxidantes fortes ou na formação de espécies reativas, tais como os radicais hidroxilo, capazes de degradar os compostos orgânicos recalcitrantes. Na Tabela 1 mostra-se os principais oxidantes e respetivo potencial de oxidação.

Tabela 1 - Potencial de oxidação de diferentes oxidantes [18].

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	3,0
Radical hidroxilo	2,8
Ozono	2,1
Peróxido de hidrogénio	1,8
Permanganato de potássio	1,7
Dióxido de cloro	1,5
Cloro	1,4

O radical hidroxilo (HO^\bullet), a seguir ao flúor, é a espécie mais reativa capaz de oxidar a maioria das moléculas orgânicas até à completa mineralização a dióxido de carbono, água e espécies inorgânicas. Estes radicais apresentam constantes de velocidade de oxidação dos compostos orgânicos que variam entre 10^8 e $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e o seu tempo de reação é de um milhão a um bilião de vezes mais rápido do que o do H_2O_2 e do ozono [18, 19]. Em geral, a eficácia dos POA's é proporcional à sua capacidade de gerar HO^\bullet , no entanto, a sua eficiência pode ser reduzida se tiverem altas concentrações de compostos sequestradores desses radicais, como carbonato e bicarbonato. Os POA's podem ser divididos em sistemas heterogéneos e homogéneos, com ou sem radiação UV, como apresentado na Tabela 2 [20].

Tabela 2 - Tipos de POA's [17].

Processos	Homogéneos	Heterogéneos
Com radiação UV	UV	TiO ₂ /UV
	O ₃ /UV	
	H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	Oxidação anódica com eletrogeração de H ₂ O ₂ e radiação UV (OA-H ₂ O ₂ /UV)	
	Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	
Foto-eleto-Fenton (FEF)		
Sem radiação UV	O ₃	TiO ₂
	O ₃ /H ₂ O ₂	
	Oxidação anódica (OA)	
	Oxidação anódica com eletrogeração de H ₂ O ₂ (OA-H ₂ O ₂)	
	Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	
Eleto-Fenton (EF)		

De seguida, serão descritos detalhadamente os processos UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, OA, OA-H₂O₂ e OA-H₂O₂/UV, os quais foram aplicados no presente estudo.

2.2.1. UV

A radiação UV é a radiação eletromagnética com um comprimento de onda menor que o da luz visível e maior que os raios-X, de 1 a 380 nm. A radiação UV pode ser subdividida em UV próximo (comprimento de onda de 380 até 200 nm - mais próximo da luz visível), UV distante (de 200 até 10 nm) e UV extremo (de 1 a 31 nm). No que se refere aos efeitos à saúde humana e ao meio ambiente, classifica-se como UVA (400 – 320 nm, também chamada de "luz negra" ou onda longa), UVB (320–280 nm, também chamada de onda média) e UVC (280 - 100 nm, também chamada de UV curta ou "germicida") [17, 18].

As faixas mais utilizadas em aplicações ambientais são as UVA e UVC, sendo a última a mais usada para desinfecção de águas e efluentes, com um pico máximo de emissão a 254 nm [17]. Esta radiação atua na inativação de microrganismos patogénicos, pois causa danos no DNA e RNA, impedindo a sua reprodução [21].

A eficácia da radiação UV no tratamento de águas residuais é fortemente afetada pela turvação da água (transmissibilidade da luz) e do tipo e concentração de compostos orgânicos e inorgânicos [17]. Nestes casos, a combinação da radiação UV com oxidantes químicos (processos fotoquímicos) e catalisadores (processos fotocatalíticos) promove uma melhoria substancial na sua capacidade de degradação de compostos orgânicos presentes em águas residuais [18].

2.2.2. H₂O₂

O H₂O₂ é um agente oxidante moderadamente poderoso, com potencial de oxidação de 1,8 V, capaz de atacar maioritariamente compostos reduzidos de enxofre, cianetos, alguns compostos orgânicos como os aldeídos e o ácido fórmico, e algumas substâncias nitro-orgânicos e sulfo-orgânicos [22]. Este tem sido usado no tratamento de efluentes e na remediação de solos contaminados, e pode ser utilizado sozinho ou em combinação com outros oxidantes, catalisadores ou radiação UV, melhorando a sua eficácia [18].

O H₂O₂ pode ser adicionado ao sistema reacional em concentrações que podem variar de 35 a 70% (m/m), ou gerado no próprio meio eletroquimicamente [23].

2.2.3. H₂O₂/UV

Este processo geralmente combina H₂O₂ com radiação UVC, e possui um poder de oxidação superior ao uso separado dos processos. Este aumento da eficiência deve-se à produção de HO• a partir da rutura homolítica do H₂O₂ pela radiação UVC, de acordo com a equação 1 [17, 20].



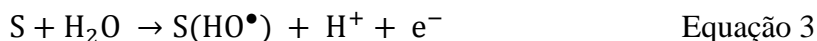
Por outro lado, os radicais hidroxilo podem ser capturados pelo H₂O₂ (equação 2) e, por esse motivo, concentrações de H₂O₂ demasiado elevadas podem reduzir a eficiência do processo [17, 20]. Dependendo do efluente em questão, há uma concentração de H₂O₂ ótima a utilizar.



2.2.4. OA

A OA é um processo eletroquímico que envolve a oxidação de um composto no ânodo de uma célula eletroquímica. Este método pode ser aplicado na eliminação dos poluentes persistentes, com a transformação destes em produtos de maior biodegradabilidade ou mesmo na sua mineralização completa.

A OA envolve a oxidação dos poluentes através de: (i) transferência direta de eletrões para a superfície do ânodo; (ii) espécies reativas de oxigénio em fase heterogénea produzidas como intermediários da oxidação da água a oxigénio, incluindo os HO• fisicamente adsorvidos à superfície do ânodo S, designados S(HO•), formados de acordo com a equação 3; e (iii) outros agentes oxidantes produzidos eletroquimicamente a partir de iões existentes em solução [24, 25].



Um dos fatores que mais influencia a eficiência da OA é o tipo de material do ânodo. Existem vários tipos de ânodos, podendo-se dividir em dois grupos: ânodos ativos e ânodos não-ativos. Os ânodos ativos como é o caso da platina (Pt), óxido de irídio (IrO₂), grafite e outros elétrodos com base no carbono *sp*² possuem um potencial de evolução do O₂ geralmente inferior a 1,8 V/SHE e conduzem a uma degradação parcial dos compostos orgânicos. Por outro lado, os ânodos não-ativos como o óxido de chumbo (IV) (PbO₂), dióxido de estanho (SnO₂) e diamante dopado com boro (DDB) apresentam um potencial de evolução do O₂ entre 1,7 a 2,6 V/SHE e permitem a mineralização parcial ou mesmo total [26].

O DDB tem revelado ser um dos ânodos mais promissores e dos mais utilizados nos últimos anos, sendo o ânodo não-ativo conhecido com maior potencial [24]. O boro age como aceitador de elétrons e proporciona assim propriedades semicondutoras aos elétrodos de diamante. Uma das principais vantagens deste ânodo é a produção de HO[•] diretamente por eletrólise da água, devido ao seu elevado potencial para a evolução do oxigênio [25].

O processo de OA pode ser melhorado através da ação de oxidantes como é o caso das espécies ativas de cloro, perfosfato, percarbonato e H₂O₂, que são eletroquimicamente gerados a partir de outras espécies presentes em solução, sendo que o H₂O₂ é gerado a partir de redução catódica e as restantes a partir da oxidação anódica [24].

2.2.5. OA-H₂O₂

Neste processo, para além das reações presentes na OA, o H₂O₂ é gerado por redução catódica do oxigênio na superfície do cátodo em meio ácido/neutro com $E^o = 0,68$ V/SHE, de acordo com a equação 4.



A produção de H₂O₂ é influenciada por diversos fatores, como por exemplo a configuração da célula. A diminuição da acumulação de H₂O₂ no sistema pode dever-se a reações de redução eletroquímicas do H₂O₂ na superfície do cátodo (equação 5) ou desproporção do H₂O₂ (equação 6).



Quando células individuais são utilizadas, pode ocorrer a oxidação do H_2O_2 a O_2 no ânodo com a produção do radical hidropéroxilo (HO_2^\bullet), de acordo com as equações 7 e 8.



Para otimizar a eficiência deste processo, deve-se maximizar o contacto entre o cátodo, o oxigénio e a água. Os eléctrodos mais utilizados e com maior eficiência são os eléctrodos de difusão de gás [27] e os feltros de carbono e grafite [28]. Para além destes, podem ser aplicados outros eléctrodos para a geração de H_2O_2 , tais como: fibras de carvão ativado [12], nanotubos de carbono [29] e carbono vítreo reticulado [30].

2.2.6. OA- H_2O_2 /UV

A utilização da radiação UV, mais especificamente radiação UVC, em combinação com o processo OA- H_2O_2 permite que ocorra a reação de dissociação do H_2O_2 através da radiação UVC, com consequente formação de HO^\bullet (equação 1).

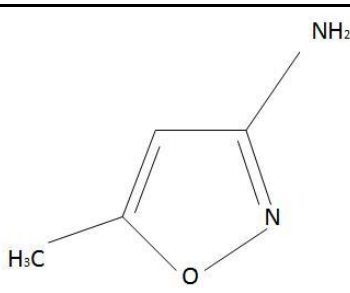
Este processo não foi ainda muito estudado, existindo apenas dois artigos publicados neste âmbito [7, 31]. Em Moreira et al. [7] avaliou-se a degradação do antibiótico trimetoprima numa água residual municipal após tratamento secundário. Frangos et al. [31] estudaram a degradação do pesticida destilatraxina, utilizando como matriz também uma água residual.

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes

O 3-amino-5-metilisoxazol foi adquirido da Merck (Ref. 8.14182.0050) e possuía qualidade analítica e uma pureza de 97% (m/m). Foi utilizado tal como adquirido. Na Tabela 3 apresentam-se as principais propriedades desta substância.

Tabela 3 – Principais características da substância 3-AMI.

Propriedades	3-AMI
Estrutura molecular	
Peso molecular	98,1 g mol ⁻¹
Fórmula molecular	C ₄ H ₆ N ₂ O
Nome químico	3-amino-5-metilisoxazol
Ponto de fusão	56 – 60 °C
Comprimento de onda de máxima absorção (λ _{max})	227 nm

O sulfato de sódio anidro, utilizado como eletrólito de suporte, foi fornecido pela Merck e tinha uma pureza de ≥99% (m/m). O peróxido de hidrogénio, utilizado nos ensaios de H₂O₂ e H₂O₂/UVC, foi fornecido pela Fisher Chemical e tinha uma pureza de 30% (m/v).

A água ultrapura foi obtida através de um sistema Millipore® Direct-Q (18,2 MΩ cm de resistividade a 25 °C) e a água pura foi obtida através de um sistema de osmose inversa (Panice®).

Todos os outros produtos químicos utilizados foram de qualidade analítica e foram fornecidos pela VWR-Prolabo, Sigma-Aldrich, Panreac, Merck, Fisher Scientific e Pronalab.

3.1.1. Efluente da ETAR

Uma amostra de água residual real foi coletada a jusante do tratamento secundário de uma ETAR municipal perto do Porto, em setembro de 2016. As características físico-químicas do efluente real encontram-se resumidas na Tabela 4.

Tabela 4 – Características físico-químicas do efluente da ETAR.

Parâmetros	Resultados
Cor	Amarelo pálido
Odor	n.d. ^a
pH	7,2
Temperatura (°C)	24
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	1935
Alcalinidade ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	430
Potencial Redox (mV)	-30
Turvação (NTU)	9,7
Carbono dissolvido total - CDT (mg L^{-1})	126
Carbono inorgânico dissolvido - CID (mg L^{-1})	103
Carbono orgânico dissolvido - COD (mg L^{-1})	23
Carência química de oxigénio - CQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	120
Carência bioquímica de oxigénio a 5 dias - CBO ₅ ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	4
CBO ₅ /CQO	0,03
[Fe ²⁺] (mg L^{-1})	0,17
[Fe ³⁺] (mg L^{-1})	0,21
Ferro dissolvido total - FDT (mg L^{-1})	0,38
Absorvância a 254 nm (AU)	0,35
Sólidos suspensos totais - SST (mg L^{-1})	20
Sólidos suspensos voláteis - SSV (mg L^{-1})	20
Nitrogénio total (mg L^{-1})	110
Nitrogénio dissolvido total (mg L^{-1})	99
Nitrogénio orgânico dissolvido total (mg L^{-1})	25
Amónio – N-NH ₄ ⁺ (mg L^{-1})	74
Nitrito – N-NO ₂ ⁻ (mg L^{-1})	0,9
Nitrato – N-NO ₃ ⁻ (mg L^{-1})	0,1
Sulfato – SO ₄ ²⁻ (mg L^{-1})	64
Cloreto – Cl ⁻ (mg L^{-1})	251
Fósforo total – P (mg L^{-1})	20
Fosfato – PO ₄ ³⁻ (mg L^{-1})	57
Cálcio – Ca ²⁺ (mg L^{-1})	69
Magnésio – Mg ²⁺ (mg L^{-1})	23
Potássio – K ⁺ (mg L^{-1})	39
Sódio – Na ⁺ (mg L^{-1})	194

^a n.d. – não detetado.

3.2. Determinações Analíticas

Na Tabela 5 apresenta-se as descrições das determinações analíticas realizadas ao longo deste trabalho experimental.

Tabela 5 – Descrição das determinações analíticas.

Parâmetro	Metodologia
3-AMI^{a, b}	<p>A concentração de 3-AMI foi seguida por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) de fase reversa, através da injeção de amostras de 20 µL num cromatógrafo líquido VWR Hitachi ELITE LaChrom equipado com um detetor de díodos a 227 nm e uma coluna Merck LiChrosorb® RP-18 (5 µm) LiChroCART® 125-4, com 125 mm × 4 mm, a 25 °C. A fase móvel utilizada foi uma mistura de 2,5:10:87,5 (v/v) de acetonitrilo/metanol/0,014 M de ácido oxálico a um caudal de 0,5 mL min⁻¹. O tempo de retenção de 3-AMI foi de 5,9 min.</p> <p>Duas curvas de calibração foram construídas, com 5 a 8 níveis de concentração, uma para concentrações de baixas (0,05 - 1 mg/L) e outra para concentrações mais elevadas (1 - 20 mg/L). Os parâmetros das curvas de calibração estão apresentados na Tabela 6.</p>
CDT^a CID^a COD^a	<p>O carbono dissolvido total (CDT) e o carbono inorgânico dissolvido (CID) foram determinados separadamente por combustão catalítica a 680 °C e acidificação, respetivamente, utilizando um detetor de infravermelhos não dispersivo num analisador Shimadzu TOC-VCSN. O carbono orgânico dissolvido (COD) foi dado pela diferença entre CDT e CID (COD = CDT - CID).</p> <p>Foi adicionado Na₂SO₃ numa proporção molar de Na₂SO₃:H₂O₂ de 1:1 para eliminar o H₂O₂ restante e parar o processo de mineralização.</p>
Temperatura	A temperatura foi medida por um medidor de pH de bancada WTW inoLab 730 ou por um medidor portátil Hanna HI 8424.
pH	O pH foi medido por um medidor de pH de bancada WTW inoLab 730 ou por um medidor portátil Hanna HI 8424.
Fe²⁺^{a, c} Fe³⁺^{a, c} FDT^{a, c}	As concentrações de Fe ²⁺ e Fe ³⁺ dissolvido e de ferro dissolvido total (FDT), isto é, Fe ²⁺ e Fe ³⁺ em simultâneo, foram obtidas a partir do procedimento colorimétrico ISO 6332 [32], baseado na adição de 1,10-fenantrolina e medição absorvância a 510 nm, tendo-se usado para tal um espectrofotómetro VWR UV-6300PC.
H₂O₂^{a, c}	A concentração de H ₂ O ₂ foi determinada pelo método colorimétrico de metavanadato [33], medindo-se a absorvância a 450 nm num espectrofotómetro VWR UV-6300PC.
Aniões inorgânicos^a	Os iões cloreto (Cl ⁻), nitrito (NO ₂ ⁻), sulfato (SO ₄ ²⁻), nitrato (NO ₃ ⁻) e fosfato (PO ₄ ³⁻) foram determinados por cromatografia iónica, tendo-se injetado 10 µL de amostra num cromatógrafo líquido Dionex ICS-2100 equipado com uma coluna IonPac® AS11-HC, 250 mm × 4 mm, a 30 °C e um supressor auto-regenerante aniónico (ASRS® 300, 4 mm) sob eluição isocrática de 30 mM de NaOH a um caudal de 1,5 mL min ⁻¹ .
Catiões inorgânicos^a	Os iões de sódio (Na ⁺), amónio (NH ₄ ⁺), potássio (K ⁺), magnésio (Mg ²⁺) e cálcio (Ca ²⁺) foram quantificados por cromatografia iónica, injetando 25 µL de amostras num cromatógrafo líquido Dionex DX-120 equipado com uma coluna IonPac® CS12A, 250 mm × 4 mm, à temperatura ambiente e um supressor catiónico auto-regenerante (CSRS® Ultra II, 4 mm) sob eluição isocrática de 20 mM de ácido metanossulfónico a um caudal de 1,0 mL min ⁻¹ .
Nitrogénio dissolvido total^a	O nitrogénio dissolvido total foi determinado por decomposição térmica e deteção de óxido nítrico por quimioluminescência num analisador Shimadzu TOC-VCSH acoplado a uma unidade TNM-1.

Nitrogénio total	O nitrogénio total foi determinado a partir da digestão com peroxodissulfato, de acordo com o procedimento ISO 11905-1 [34], usando kits Merck Spectroquant® Cat. No. 114763, um termoreator WTW CR4200 e um espectrofotómetro Merck Spectroquant® Pharo 100.
Fósforo Total	O fósforo total foi determinado de acordo com o <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> [35], teste 4500-P E, por colorimetria baseada na adição de ácido ascórbico, utilizando os kits Merck Spectroquant® Cat. No. 114543, um termoreator WTW CR4200 e um espectrofotómetro Merck Spectroquant® Pharo 100.
SUVA₂₅₄^a	A absorvância ultravioleta específica a 254 nm (SUVA ₂₅₄ , em L mg ⁻¹ m ⁻¹) foi obtida dividindo a absorvância a 254 nm (em m ⁻¹) de amostras filtradas pela sua concentração de COD (em mg L ⁻¹).
CQO	A carência química de oxigénio (CQO) foi determinada fotometricamente de acordo com o <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> [35], teste 5220 D, por oxidação com dicromato de potássio, utilizando kits Merck Spectroquant® Cat. No. 114541, um termoreator WTW CR4200 e um espectrofotómetro Merck Spectroquant® Pharo 100.
CBO₅^d	A carência bioquímica de oxigénio após 5 dias (CBO ₅) foi determinada de acordo com o <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> [35], teste 5210 B, utilizando o sistema OxiTop® (respirometria manométrica).
Condutividade	A condutividade foi determinada com um analisador multiparâmetro Hanna HI 9828.
Alcalinidade	A alcalinidade foi determinada de acordo com o <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> [35], teste 2320 B, por titulação.
Turvação	A turvação foi medida de acordo com o <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> [35], teste 2130 B, utilizando um turbidímetro Merck Turbiquant® 3000 IR.
SST	O teor de sólidos suspensos totais (SST) foi determinado de acordo com o <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> [35], teste 2540 D, por filtração através de um filtro de fibra de vidro GF/C previamente pesado e secagem do resíduo sólido a 105 °C até se obter um peso constante.
SSV	O teor de sólidos suspensos voláteis (SSV) foi determinado de acordo com o <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> [35], teste 2540 E, por ignição do resíduo resultante da determinação dos SST a 550 °C até se obter um peso constante.
OD	O oxigénio dissolvido (OD) foi determinado com um analisador multiparâmetro Hanna HI 9828.
Potencial Redox	O potencial redox foi determinado com um analisador multiparâmetro Hanna HI 9828.

^a Filtração de amostras através de filtros de membrana de nylon de 0,45 µm antes da análise;

^b Foi adicionado metanol numa concentração de 1 M para sequestrar os HO· ($k_{OH} = 9,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [36]) e parar o processo de oxidação;

^c Para amostras coloridas, a absorvância de uma amostra de controlo foi determinada no mesmo comprimento de onda que a análise para corrigir a interferência de cor;

^d O excesso de H₂O₂ foi previamente removido utilizando um pequeno volume de uma solução de catalase de 0,1 g L⁻¹ (2500 U mg⁻¹ de fígado bovino) depois de se ajustar o pH da amostra a 6,5-7,5 (a contribuição de catalase para a CBO₅ foi também considerada).

Na Tabela 6 apresenta-se parâmetros analíticos das curvas de calibração de 3-AMI.

Tabela 6 – Parâmetros analíticos das curvas de calibração de 3-AMI.

Curva	Declive ($a \pm s_a^a$) (µV.min.L mg ⁻¹)	Interceção ($b \pm s_b^b$) (µV.min)	R ² ^c	s _a /a ^d (%)	LQ ^e (mg L ⁻¹)	LD ^f (mg L ⁻¹)
1	(25±1)×10 ⁴	(2±1)×10 ⁴	0,9989	2	0,24	0,07
2	(27±4)×10 ⁴	(4±7)×10 ⁴	0,9996	0,8	1,3	0,40

^a Desvio padrão de a; ^b Desvio padrão de b; ^c Coeficiente de determinação; ^d Desvio padrão relativo de a; ^e Limite de quantificação;

^f Limite de deteção.

3.3. Actinometria

Os ensaios de actinometria foram realizados para determinar o fluxo fotónico presente nos sistemas experimentais utilizados. Em ambos os sistemas, utilizaram-se lâmpadas UVC com emissão a 254 nm, cujo fluxo fotónico foi determinado por actinometria com H₂O₂. O H₂O₂ pode absorver a radiação UVC com comprimentos de onda menores do que 280 nm.

3.3.1. Actinometria com H₂O₂

A actinometria com H₂O₂ foi realizada de acordo com o procedimento experimental fornecido por Nicole et al. [37] com algumas modificações. Preparou-se uma solução de água ultrapura com 25 a 7000 mg H₂O₂ L⁻¹ a pH 7. Um volume de 1-2 L ou 45-100 L desta solução foram adicionados às unidades experimentais à escala laboratorial e pré-piloto, respetivamente, e recirculada durante 10 min com a lâmpada UVC desligada. Posteriormente, ligou-se a radiação UVC e iniciou-se a reação com a recolha de amostras a tempos definidos para se determinar a concentração de H₂O₂.

Os dados do tempo de radiação (s) em função da concentração de H₂O₂ (mol L⁻¹) foram ajustados a um modelo cinético de ordem zero, de modo a se obter a constante cinética de ordem zero ($d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt$, em mol L⁻¹ s⁻¹).

O fluxo fotónico em Einstein s⁻¹, denominado F_0 , foi calculado pela equação 9,

$$F_0 = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \times \left(\frac{1}{\phi}\right) \times V \quad \text{Equação 9}$$

onde $d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt$ corresponde à constante cinética de ordem zero (mol L⁻¹ s⁻¹), ϕ é o rendimento quântico do H₂O₂ no comprimento de onda da lâmpada (1,11 a 205-280 nm [38]) e V é o volume de solução (L). Posteriormente, converteu-se as unidades de F_0 para J s⁻¹ através da equação 10,

$$F_0(\text{J s}^{-1}) = F_0(\text{Einstein s}^{-1}) \times E \times N_A \quad \text{Equação 10}$$

onde E é a energia (J) calculada a partir da equação de Planck para o comprimento de onda máximo da fonte de radiação (254 nm para a lâmpada UVC) e N_A é o número de Avogadro (6.022×10^{23} mol⁻¹).

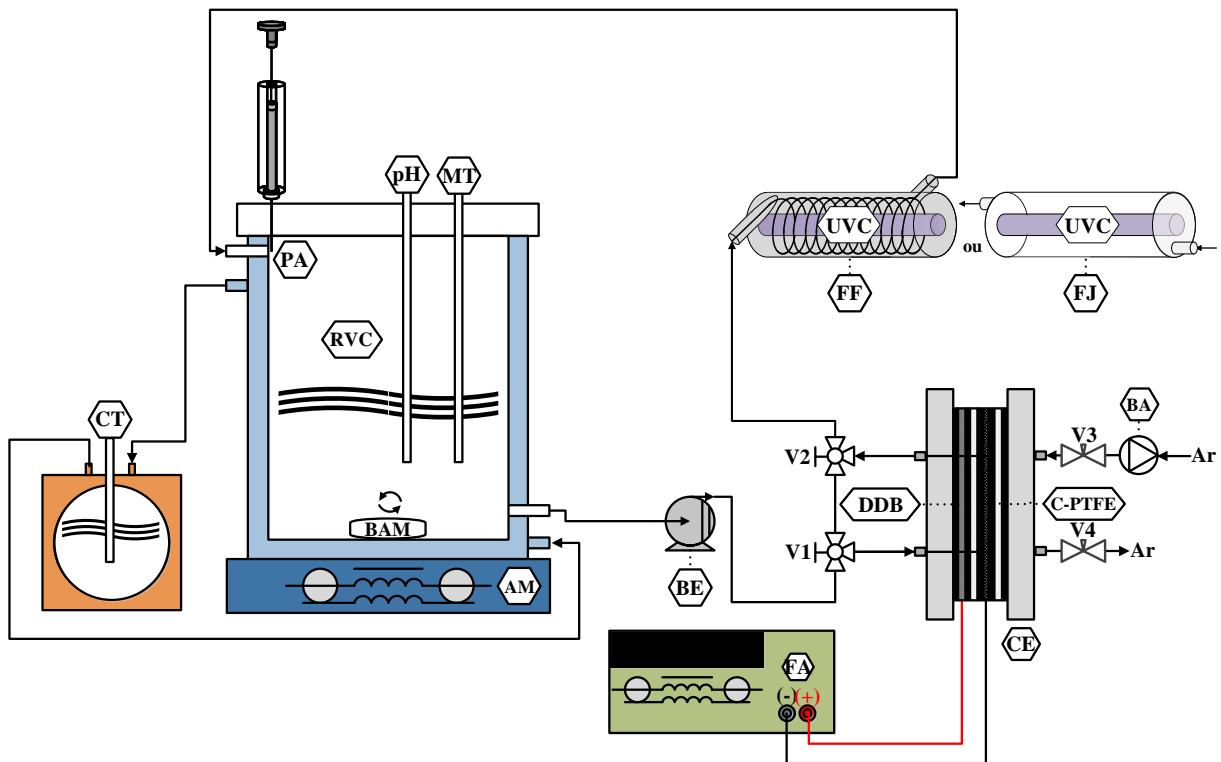
3.4. Unidades Experimentais

3.4.1. Unidade à Escala Laboratorial

Na Figura 2 está representada a unidade experimental à escala laboratorial, com uma capacidade de 2,2 L. Esta é composta principalmente por: (i) um fotoreator inovador – FluHelik - constituído por um tubo cilíndrico de aço inoxidável (diâmetro interno de 64 mm, comprimento interno de 184 mm e espessura de 3 mm) com entradas tangenciais e um tubo de quartzo concêntrico (diâmetro externo de 23 mm, comprimento de 184 mm e espessura de 1,2 mm) onde uma lâmpada UVC pode ser colocada (volume iluminado de 515 mL); (ii) um recipiente de vidro cilíndrico com capacidade de 1,5 L acoplado a um banho termostático (Julabo, modelo F12-EH) e sob agitação magnética a 400 rpm (Velp Scientifica, modelo T.ARE); e (iii) uma célula eletroquímica (MicroFlowCell da ElectroCell, Tarm, Dinamarca), ilustrada na Figura 2 (b), utilizada apenas para os processos eletroquímicos. Foram utilizadas três lâmpadas UVC: (i) Philips TUV G4T5 com 4 W de potência (0,9 W de potência para a radiação UVC), (ii) Philips TUV G6T5 com 6 W de potência (1,7 W de potência para a radiação UVC), e (iii) Philips TUV G11T5 com 11 W de potência (2,6 W de potência para a radiação UVC). A célula eletroquímica consistiu num reator do tipo filtro prensa, equipado com um ânodo de DDB e cátodo de difusão de ar de carbonopolitetrafluoretileno (PTFE). O ânodo DDB era constituído por uma folha condutora de nióbio com 2 mm de espessura revestida por uma película fina de DDB, com aproximadamente 5 μm . No cátodo, uma tela de carbono-PTFE foi comprimida numa estrutura de níquel de 2 mm espessura, a qual atuou como conector elétrico. Uma malha de polipropileno foi colocada na janela central no meio dos dois elétrodos, separados por 4 mm, para gerar turbulência na circulação da solução. Uma malha idêntica foi colocada na face externa do cátodo para que este recebesse ar comprimido a um caudal de cerca de 4 L min^{-1} . Todos elétrodos, fornecidos pela ElectroCell, apresentavam uma área ativa de 10 cm^2 . Os diferentes componentes da célula encontravam-se divididos por vedantes de etileno-propileno-dieno com 1 mm de espessura. Uma fonte de alimentação Agilent E3634A 200W providenciou uma densidade de corrente constante. O potencial da célula foi diretamente fornecido pela fonte de alimentação. Todas as unidades do sistema foram interligadas por tubos de PTFE. A solução fluiu com ajuda de uma bomba de engrenagem (Ismatec, modelo BVP-Z) a caudais de 10 a 200 L h^{-1} .

Dois fotoreatores adicionais foram testados: (i) FluHelik em vidro, o qual consistiu num tubo de borossilicato (diâmetro interno de 65,6 mm, comprimento interno de 200 mm e espessura de 2,2 mm) com entradas tangenciais e um tubo de quartzo concêntrico semelhante ao mencionado acima, exibindo um volume irradiado de 593 mL; e (ii) um fotoreator de jatos constituído por um tubo de

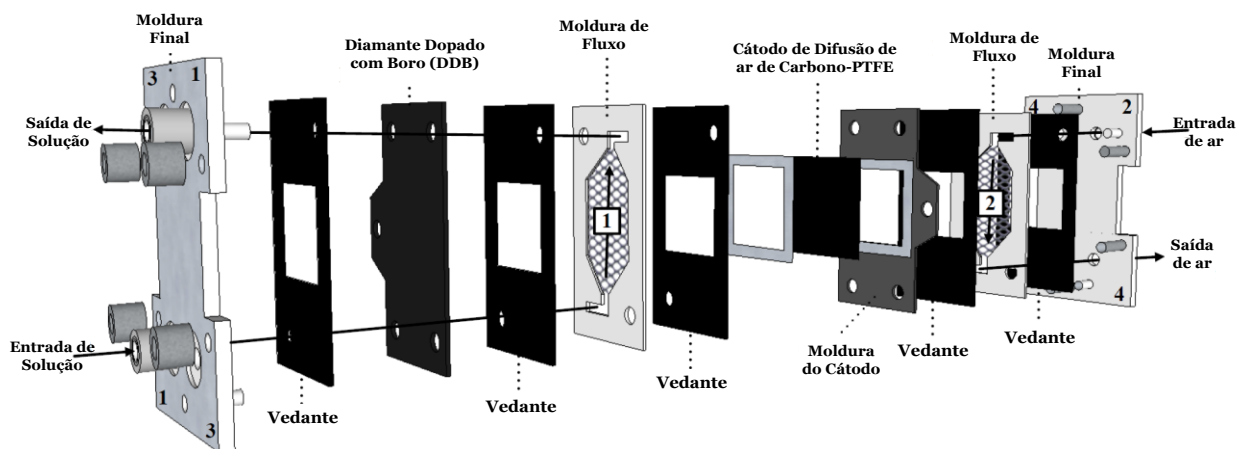
borossilicato (diâmetro interno de 65,6 mm, comprimento interno de 177 mm e espessura de 2,2 mm) com entradas localizadas nas extremidades do tubo e um tubo de quartzo concêntrico semelhante ao já mencionado, tendo um volume irradiado de 525 mL (ver Figura 2).



- AM – Agitador Magnético
- BA – Bomba de Ar
- BAM – Barra de Agitação Magnética
- BE – Bomba de Engrenagem
- C-PTFE – Cátodo de Difusão de Ar de Carbono-PTFE
- CE – Célula Eletroquímica
- CT – Controlador de Temperatura
- DDB – Ânodo de Diamante Dopado com Boro
- FA – Fonte de Alimentação

- FF – Fotoreator FluHelik
- FJ – Fotoreator Jatos
- MT – Medidor de Temperatura
- PA – Ponto de Amostragem
- pH – Medidor de pH
- RVC – Recipiente de Vidro Cilíndrico
- UVC – Lâmpada UVC
- V1, V2 – Válvulas de Alimentação da CE
- V3, V4 – Válvulas de Regulação de Ar na CE

(a)



(b)

Figura 2 – Esquema da (a) unidade experimental à escala laboratorial com o fotoreator FluHelik e com o fotoreator de jatos e (b) célula eletroquímica.

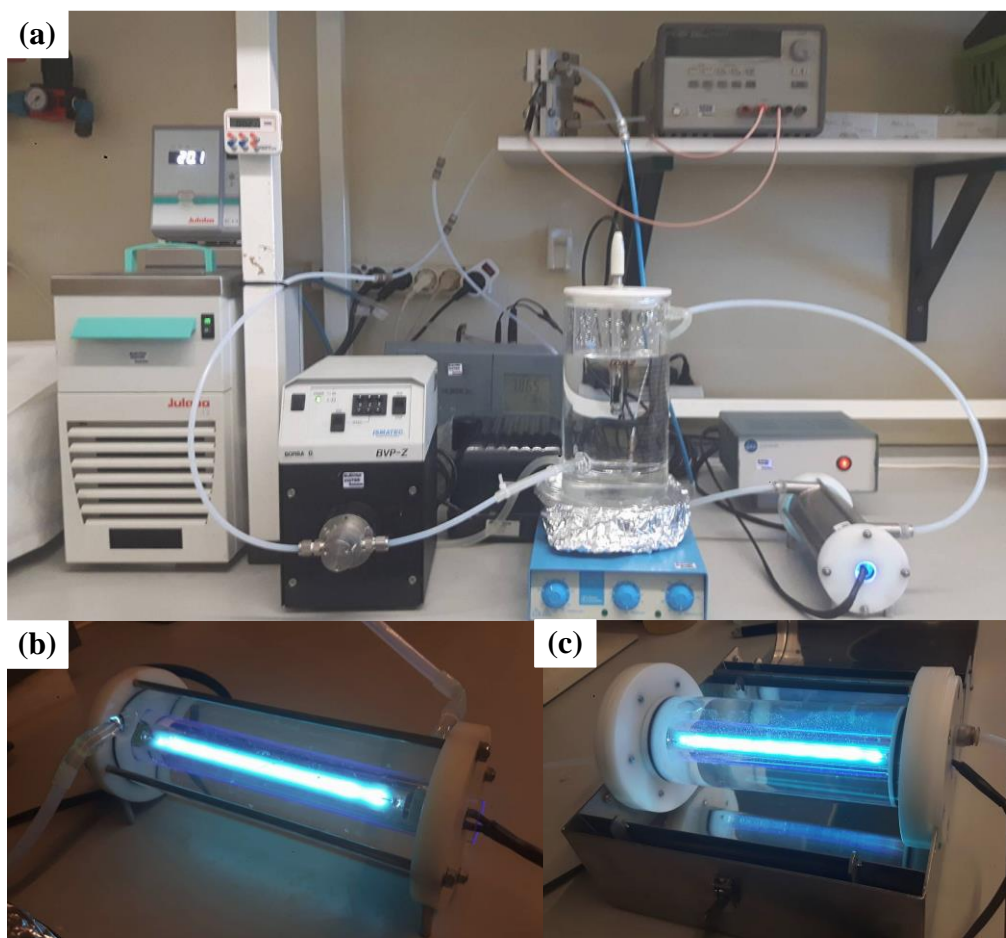


Figura 3 – Fotos da instalação na escala de laboratório com reator FluHelik aço inoxidável em (a), reator FluHelik vidro em (b) e reator Jatoss (vidro) em (c) usando uma lâmpada UVC.

3.4.2. Unidade à Escala Pré-Piloto

A unidade à escala pré-piloto foi colocada no terraço do Departamento de Engenharia Química da Universidade do Porto. A Figura 4 ilustra a planta da escala pré-piloto com uma capacidade de 138 L. Os principais componentes são: (i) um fotoreator FluHelik constituído por um tubo cilíndrico de aço inoxidável (diâmetro interno de 150 mm, comprimento interno de 480 mm e espessura de 2,0 mm nas paredes laterais e de 5,0 mm nas extremidades) com entradas tangenciais e um tubo de quartzo concêntrico (diâmetro externo de 48 mm, comprimento de 480 mm e espessura de 3,0 mm) a ser preenchido por uma lâmpada UVC Strahler UL C 2G11 com uma potência de 95 W (volume iluminado de 7,6 L); e (ii) um tanque de recirculação cilíndrico com capacidade de 120 L. Os vários componentes do sistema foram conectados por tubagens em polipropileno. A solução circula continuamente por intermédio da ação de uma bomba centrífuga (GemmeCotti, modelo HTM15PP) a um caudal de 7500 L h^{-1} regulado por um rotâmetro.

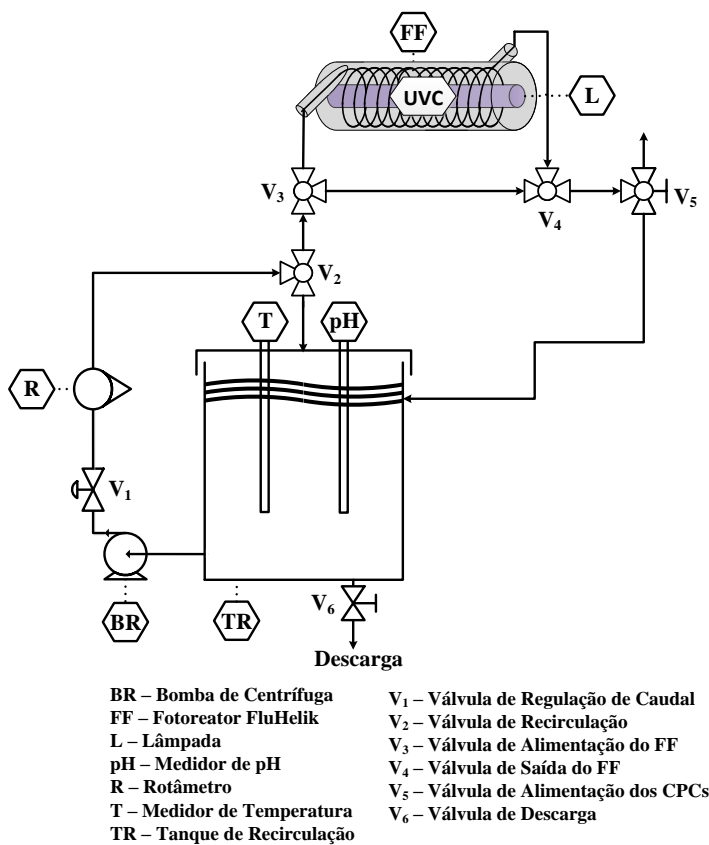


Figura 4 – Esquema da unidade experimental à escala pré-piloto.

3.5. Procedimento Experimental

3.5.1. Unidade à escala laboratorial

O controlador de temperatura foi regulado de modo a que a temperatura da solução fosse preservada a 20 °C. Foram adicionados 2,0 L de solução ao recipiente de vidro e procedeu-se a uma recirculação da solução pelo sistema durante 10 min no escuro. Posteriormente, foram realizados os seguintes procedimentos, de acordo com o POA utilizado.

3.5.2. UVC, H₂O₂/UVC

Para o UVC, uma amostra de 35 mL foi retirada para controlo e a lâmpada UVC foi ligada, marcando o início da reação. Para o H₂O₂/UVC, foi adicionada uma determinada concentração de H₂O₂ (50 – 600 mg L⁻¹) à solução e procedeu-se à sua recirculação durante 10 min no escuro. Ao fim deste tempo, foi retirada uma amostra de 35 mL para controlo e, de seguida, ligou-se a lâmpada de modo a se dar início à reação. O processo H₂O₂ foi executado de igual forma, mas sem ligar a lâmpada UVC. Para todos os processos, em diferentes intervalos de tempo retirou-se um volume de amostra (35 mL) e procedeu-se com o registo do pH e da temperatura e, posteriormente,

avaliou-se as concentrações de 3-AMI, COD e H₂O₂ (esta última apenas para os processos H₂O₂ e H₂O₂/UVC).

3.5.3. OA, OA-H₂O₂ e OA-H₂O₂/UVC

Para o processo OA-H₂O₂/UVC, uma amostra de 35 mL foi retirada para controlo e, de seguida, a fonte de alimentação foi ligada de modo a fornecer uma determinada densidade de corrente (5 - 100 mA cm⁻²) em simultâneo com a lâmpada UVC. Para a OA e a OA-H₂O₂, a lâmpada UVC não foi ligada. Em diferentes intervalos de tempo, retirou-se um volume de amostra (35 mL) e procedeu-se com o registo do pH, da temperatura e do potencial e, posteriormente, avaliou-se as concentrações de 3-AMI, COD e H₂O₂ (esta última apenas para os processos OA-H₂O₂ e OA-H₂O₂/UVC).

3.6. Modelo Cinético da Degradação

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi ajustado aos dados experimentais como um modelo matemático simples que permite calcular as constantes cinéticas de cada reação de modo a comparar quantitativamente as várias degradações. Este modelo cinético foi ajustado pelo método de regressão não linear usando o software Fig.P para Windows da Biosoft. As constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k_x , em min⁻¹ ou em L kJ⁻¹) foram calculadas a partir da equação 11:

$$X_t = X_0 \times e^{-k_x \times t} \quad \text{Equação 11}$$

onde X_t é o valor de um dado parâmetro após t tempo ou radiação UV acumulada, e X_0 é o valor desse parâmetro no tempo ou na radiação UV acumulada de 0.

X assumiu: (i) concentração de 3-AMI, correspondente à avaliação da degradação do conteúdo de 3-AMI (k_{3-AMI}), e (ii) concentração de COD, correspondente à avaliação da remoção de COD (k_{COD}).

O ajuste foi realizado minimizando a soma dos desvios quadrados entre os valores experimentais e os previstos. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo cálculo dos desvios-padrões, do coeficiente de determinação (R^2) e da variância residual (S^2R).

4. Resultados e Discussão

4.1. Fluxo Fotônico

Na Tabela 7 apresentam-se os resultados do fluxo fotônico à escala laboratorial sob influência de diferentes concentrações de actinómetro, caudal, volume, radiação UVC e tipo de reator.

Tabela 7 – Fluxo fotônico à escala laboratorial determinado por actinometria com H₂O₂ a 20 °C.

	Reator	Lâmpada UVC	Concentração H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Q (L h ⁻¹)	V (L)	F ₀ (J s ⁻¹)	
Influência da concentração de actinómetro	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	25	100	2	0,14±0,01	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	50	100	2	0,28±0,01	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	100	100	2	0,47±0,02	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	250	100	2	1,11±0,05	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	500	100	2	1,39±0,04	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	1000	100	2	1,65±0,03	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	1500	100	2	1,83±0,04	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	2000	100	2	2,02±0,06	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	2500	100	2	2,03±0,09	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	4000	100	2	1,93±0,05	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	7000	100	2	1,94±0,06	
Influência do caudal	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	2500	10	2	1,98±0,09	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	2500	50	2	2,0±0,1	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	2500	100	2	2,03±0,09	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	2500	200	2	2,05±0,08	
Influência do volume	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	2500	100	2	2,03±0,09	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	2500	100	1	2,01±0,13	
Influência da lâmpada UVC	FluHelik Aço Inoxidável	4 W	2500	100	2	0,84±0,02	
	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	2500	100	2	2,03±0,09	
	FluHelik Aço Inoxidável	11 W	2500	100	2	2,9±0,1	
Influência do tipo de reator	FluHelik Aço Inoxidável	6 W	2500	100	2	2,03±0,09	
	FluHelik Vidro	6 W	2500	100	2	2,11±0,08	
	Jatos (vidro)	6 W	2500	100	2	2,1±0,1	

Pode-se observar que o aumento da concentração de actinómetro (H₂O₂) levou ao aumento do fluxo fotônico até à concentração de 2000 mg L⁻¹. Estes resultados revelam que uma concentração

de 2000 mg L⁻¹ de H₂O₂ é suficiente para absorver todos os fótons emitidos pela lâmpada UVC de 6 W. De modo a se ter uma concentração de H₂O₂ em excesso, escolheu-se uma concentração de H₂O₂ de 2500 mg L⁻¹ para os testes subsequentes. Por outro lado, o caudal e o volume, mostraram não influenciar o fluxo fotónico. No que respeita às diferentes lâmpadas UVC usadas, verificou-se um fluxo fotónico crescente para lâmpadas UVC com potências superiores. O tipo de material de revestimento do fotoreator FluHelik, aço inoxidável ou vidro, mostrou não influenciar o fluxo fotónico. O reator de jatos em vidro levou a um fluxo fotónico semelhante ao FluHelik. De acordo com os resultados obtidos, o fluxo fotónico máximo do reator FluHelik à escala laboratorial foi de 2,0±0,1 J s⁻¹.

A Tabela 8 mostra os resultados do fluxo fotónico à escala pré-piloto sob influência de diferentes concentrações de actinómetro, caudal, volume.

Tabela 8 - Fluxo fotónico à escala pré-piloto no reator FluHelik de aço inoxidável usando uma lâmpada UVC de 95 W à temperatura ambiente determinado por actinometria com H₂O₂.

	Concentração H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Q (L h ⁻¹)	V (L)	F ₀ (J s ⁻¹)	
Influência da concentração de actinómetro	50	1800	100	5,0±0,1	
	500	1800	100	13,2±0,2	
	1500	1800	100	19,7±0,3	
	2000	1800	100	19,3±0,3	
Influência do caudal	2000	700	100	19,2±0,4	
	2000	1800	100	19,3±0,3	
	2000	10000	100	20,9±0,2	
Influência do volume	2000	1800	65	18,1±0,1	
	2000	1800	100	19,3±0,3	
	2000	7500	45	19,3±0,2	

Verifica-se um aumento do fluxo fotónico com a concentração de actinómetro até 1500 mg L⁻¹. Assim sendo, utilizou-se uma concentração de H₂O₂ em excesso de 2000 mg L⁻¹ nos ensaios seguintes. Nos ensaios com a 3-AMI pretendia-se usar um volume de 45 L (limitações na quantidade de efluente e consumos de reagentes/oxidantes) e, nesse sentido, investigou-se qual era o caudal necessário para se ter um fluxo fotónico máximo aquando da operação com esse volume. Foi necessário utilizar um caudal de 7500 L h⁻¹. De acordo com os resultados obtidos, o fluxo fotónico máximo do reator FluHelik à escala pré-piloto foi de 19±1 J s⁻¹.

4.2. Degradações de 3-AMI em Água Ultrapura à Escala Laboratorial

4.2.1. Influência do Caudal

Na Figura 5 pode-se observar a influência do caudal na degradação da 3-AMI e na mineralização aquando da aplicação do processo H_2O_2/UVC .

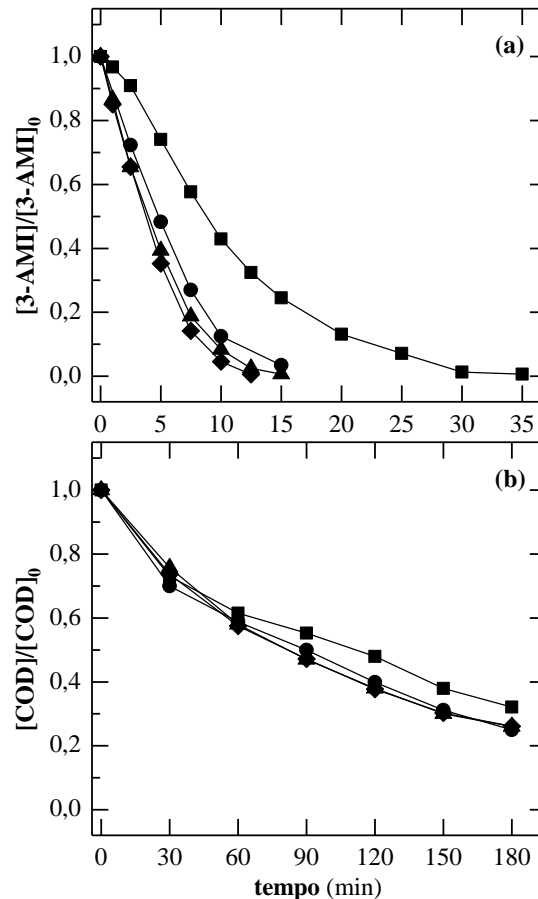


Figura 5 - Influência do caudal sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada e (b) a concentração de COD normalizada em função do tempo na degradação de uma solução contendo $20,0 \text{ mg } 3\text{-AMI L}^{-1}$ usando o processo de H_2O_2/UVC , reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, 20°C , lâmpada UVC de 6W e $[H_2O_2]_0$ de 100 mg L^{-1} . Caudal: (■) 10, (●) 50, (▲) 100 e (◆) 200 L h^{-1} .

Verificou-se a obtenção de degradações da 3-AMI e de mineralizações semelhantes para caudais superiores a 50 L h^{-1} . Este comportamento revela que a hidrodinâmica no interior do reator promove um contacto ideal entre os fotões emitidos pela lâmpada e o $H_2O_2/HO^\bullet/3\text{-AMI}/\text{subprodutos}$ de degradação, como também numa distribuição uniforme de dose UV absorvida pelo oxidante/contaminantes a um caudal de 50 L h^{-1} , não sendo deste modo necessário um maior incremento do caudal para maximizar a velocidade da reação. Um caudal de 10 L h^{-1} mostrou não ser suficiente para proporcionar taxas de degradações máximas. A Tabela 9, onde são apresentadas as constantes de pseudo-primeira ordem quer para a redução da 3-AMI quer do DOC, revela a obtenção de valores de $k_{3\text{-AMI}}$ e de k_{DOC} 2,3 e 1,2 vezes inferiores, respetivamente, para o caudal de 10 L h^{-1} quando comparado com os restantes.

Tabela 9 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem relativas ao decaimento da 3-AMI (k_{3-AMI}) e à redução do DOC (k_{DOC}), juntamente com os valores correspondentes de coeficiente de determinação (R^2) e variância residual (S^2_R), obtidos para as degradações sob as condições das Figuras 5 a 18.

Sistema	Tempo (min)	k_{3-AMI} ($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)	S^2_R ($\text{mg}^2 \text{L}^{-2}$)	R^2	Tempo (min)	k_{COD} ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	S^2_R ($\text{mg}^2 \text{L}^{-2}$)	R^2	
Solução de 3-AMI preparada com água ultrapura - fotoreator à escala laboratorial									
Influência do caudal (L h ⁻¹)	10	0-35	8,6±0,5	14	0,978	0-180	6,7±0,4	1,5	0,961
	50	0-15	17±1	4,7	0,981	0-180	8,1±0,4	1,1	0,977
	100	0-15	20±1	5,6	0,987	0-180	8,2±0,2	0,31	0,994
	200	0-12,5	22±2	7,6	0,980	0-180	8,3±0,3	0,57	0,989
Influência da [H₂O₂] para a lâmpada de 4 W UVC (mg L ⁻¹)	100	0-24	9,1±0,5	17	0,967	0-180	4,0±0,2	0,54	0,981
	200	0-20	12,2±0,8	15	0,965	0-180	3,7±0,2	0,58	0,967
	400	0-20	13,4±0,8	11	0,976	0-90;150-180	4,5±0,3	1,4	0,945
Influência da [H₂O₂] para a lâmpada de 6 W UVC (mg L ⁻¹)	50	0-20	13±1	8,0	0,976	0-180	6,3±0,1	0,25	0,995
	100	0-15	17±1	4,7	0,981	0-180	8,1±0,4	1,1	0,977
	200	0-15	20±2	6,7	0,974	0-180	8,1±0,4	1,2	0,973
	400	0-14	21±2	10	0,973	0-180	8,1±0,6	2,2	0,949
Influência da [H₂O₂] para a lâmpada de 11 W UVC (mg L ⁻¹)	100	0-15	16±1	7,0	0,974	0-180	7,4±0,2	0,39	0,991
	200	0-14	22±2	8,4	0,978	0-180	6,4±0,4	1,8	0,951
	400	0-15	21±2	5,7	0,980	0-180	7,0±0,4	2,2	0,955
Influência da fonte de radiação no H₂O₂/UVC	4 W	0-24	9,1±0,5	17	0,967	0-180	4,0±0,2	0,54	0,981
	6 W	0-15	17±1	4,7	0,981	0-180	8,1±0,4	1,1	0,977
	11 W	0-15	16±1	7,0	0,974	0-180	7,4±0,2	0,39	0,991
Influência da fonte de radiação no UVC	4 W	0-150	2,47±0,04	1,9	0,997	0-150	-	-	-
	6 W	0-60	5,2±0,1	1,5	0,997	0;60;120-180	1,1±0,1	0,090	0,953
	11 W	0-60	4,43±0,06	0,90	0,998	0-180	1,0±0,1	0,066	0,941
Influência do tipo de reator	FluHelik Aço Inoxidável	0-15	17±1	4,7	0,981	0-180	8,1±0,4	1,1	0,977
	FluHelik Vidro	0-20	14±1	11	0,971	0-180	6,8±0,4	1,9	0,950
	Jatos (vidro)	0-18	15,7±0,9	9,9	0,978	0-60;150-180	5,1±0,1	0,11	0,998
Influência da <i>j</i> na OA (mA cm ⁻²)	5	0-180	0,31±0,01	0,30	0,995	0-180	1,6±0,1	0,26	0,939
	25	0-180	0,42±0,01	0,34	0,997	0-30;90-180	1,8±0,1	0,25	0,951
	50	0-180	0,50±0,01	0,41	0,997	0-180	2,3±0,1	0,17	0,980
	100	0-180	1,17±0,01	0,54	0,999	0-180	3,3±0,1	0,07	0,996
Comparação de processos	UVC	0-60	5,2±0,1	1,5	0,997	0;60;120-180	1,1±0,1	0,09	0,953
	H₂O₂/UVC	0-15	17±1	4,7	0,981	0-180	8,1±0,4	1,1	0,977
	OA	0-180	0,31±0,01	0,30	0,995	0-180	1,6±0,1	0,26	0,939
	OA-H₂O₂	0-180	0,39±0,01	0,71	0,992	0-180	2,0±0,1	0,30	0,963
	OA-H₂O₂/UVC	0-40	6,8±0,4	5,3	0,984	0-30;120-180	4,6±0,3	1,2	0,972

Sistema		Tempo (min)	k_{3-AMI} ($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)	S^2_R ($\text{mg}^2 \text{ L}^{-2}$)	R^2	Tempo (min)	k_{COD} ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	S^2_R ($\text{mg}^2 \text{ L}^{-2}$)	R^2
Solução de 3-AMI preparada com água ultrapura - fotoreator à escala laboratorial									
Influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	50	0-40	6,0±0,3	11	0,979	0-180	2,7±0,2	1,6	0,925
	100	0-20	14,4±0,3	0,40	0,999	0-180	3,8±0,1	0,48	0,988
	200	0-20	12,7±0,8	5,3	0,983	0-180	5,1±0,3	1,4	0,973
	400	0-16	16±1	8,2	0,976	0-180	4,4±0,3	1,5	0,970
Escala laboratorial versus escala pré-piloto usando a solução de 3-AMI preparada com água ultrapura									
		Tempo (min)	k_{3-AMI} ($\times 10^{-2} \text{ L kJ}^{-1}$)	S^2_R ($\text{mg}^2 \text{ L}^{-2}$)	R^2	Tempo (min)	k_{COD} ($\times 10^{-3} \text{ L kJ}^{-1}$)	S^2_R ($\text{mg}^2 \text{ L}^{-2}$)	R^2
UVC/ H_2O_2 - 50 mg L^{-1} de H_2O_2	Escala laboratorial	0-20	2,8±0,2	4,7	0,984	0-120	93±2	0,087	0,996
	Escala pré-piloto	0-40	2,3±0,1	10,7	0,979	0-180	104±8	1,7	0,924
UVC/ H_2O_2 - 100 mg L^{-1} de H_2O_2	Escala laboratorial	0-15	2,8±0,2	4,5	0,982	0-120	(13±1)×10	1,2	0,952
	Escala pré-piloto	0-20	5,6±0,1	0,40	0,999	0-180	148±5	0,49	0,988
UVC/ H_2O_2 - 200 mg L^{-1} de H_2O_2	Escala laboratorial	0-15	3,2±0,3	6,5	0,975	0-120	(13±1)×10	1,1	0,954
	Escala pré-piloto	0-20	5,0±0,3	5,2	0,983	0-180	(20±1)×10	1,4	0,972
UVC/ H_2O_2 - 400 mg L^{-1} de H_2O_2	Escala laboratorial	0-14	3,5±0,3	9,6	0,974	0-120	(13±1)×10	1,9	0,929
	Escala pré-piloto	0-16	6,3±0,4	8,2	0,976	0-180	(17±1)×10	1,5	0,970
Efluente da ETAR fortificado com 3-AMI – fotoreator à escala laboratorial									
		Tempo (min)	k_{3-AMI} ($\times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$)	S^2_R ($\text{mg}^2 \text{ L}^{-2}$)	R^2	Tempo (min)	k_{COD} ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	S^2_R ($\text{mg}^2 \text{ L}^{-2}$)	R^2
Influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	50	0-90	2,9±0,3	24	0,953	0-180	1,11±0,03	0,36	0,988
	100	0-90	3,3±0,2	12	0,980	0-180	2,16±0,09	2,6	0,977
	200	0-40	6,9±0,3	8,9	0,984	0-180	3,12±0,07	1,4	0,993
	400	0-20	13,1±0,3	1,7	0,996	0-180	4,1±0,1	2,0	0,993
	600	0-15	17,3±0,7	2,3	0,994	0-180	4,3±0,1	3,7	0,987
Comparação de processos	UVC	0-180	1,52±0,02	1,7	0,997	0-180	0,21±0,01	0,040	0,968
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$	0-20	13,1±0,3	1,7	0,996	0-180	4,1±0,1	2,0	0,993
	OA	0-180	0,21±0,02	3,1	0,858	0;90-180	0,31±0,02	0,092	0,962
	OA- H_2O_2	0-180	0,19±0,01	0,72	0,970	0;60-90;150-180	0,43±0,02	0,076	0,984
	OA- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$	0-120	2,41±0,07	7,3	0,990	0-180	1,29±0,04	0,67	0,984

4.2.2. Influência da Concentração de H₂O₂

As Figuras 6, 7 e 8 mostram a influência da concentração de H₂O₂ no processo H₂O₂/UVC para três potências de lâmpadas UVC: 4, 6 e 11 W, respectivamente.

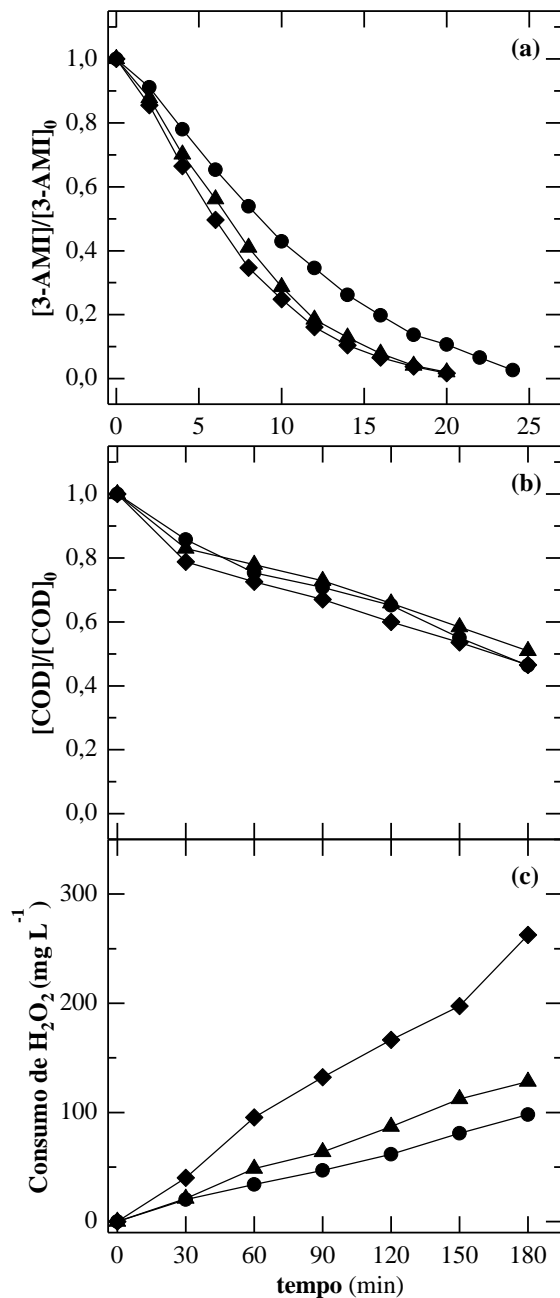


Figura 6 - Influência da concentração de H₂O₂ sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada, (b) a concentração de COD normalizada e (c) o consumo de H₂O₂ em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L⁻¹ usando o processo de H₂O₂/UVC com a lâmpada UVC de 4W, reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, 20 °C e caudal de 50 L h⁻¹. [H₂O₂]₀: (●) 100, (▲) 200 e (◆) 400 mg L⁻¹.

Na Figura 6, verifica-se que para a lâmpada de 4 W a degradação da 3-AMI foi mais rápida ao fim de 30 min para uma concentração de 200 mg L⁻¹ em comparação com 100 mg L⁻¹ (k_{3-AMI} foi 1,3 vezes superior – Tabela 9) e que a degradação foi semelhante para 200 e 400 mg L⁻¹. Por sua vez, a remoção de COD foi idêntica para as três concentrações testadas. O consumo de H₂O₂ foi superior para concentrações mais elevadas de oxidante, apontando para o desperdício de H₂O₂ em reações parasitas, como é o caso da equação 2.

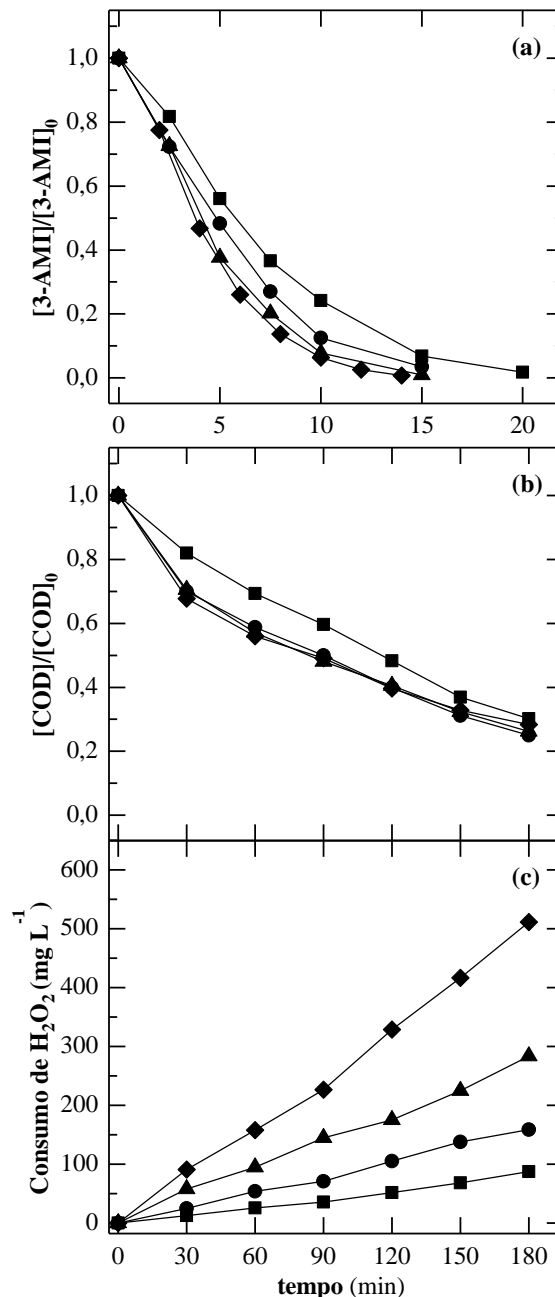


Figura 7 - Influência da concentração de H₂O₂ sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada, (b) a concentração de COD normalizada e (c) o consumo de H₂O₂ em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L⁻¹ usando o processo de H₂O₂/UVC com a lâmpada UVC de 6W, reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, 20 °C e caudal de 50 L h⁻¹. [H₂O₂]₀: (■) 50, (●) 100, (▲) 200 e (◆) 400 mg L⁻¹.

Para a lâmpada de 6 W (Figura 7), verificou-se um ligeiro aumento no decaimento do 3-AMI com a concentração de H_2O_2 até uma concentração de 200 mg L^{-1} , a partir da qual não se observou uma melhoria no decaimento da 3-AMI com o aumento da concentração de oxidante. A mineralização foi inferior para 50 mg L^{-1} quando comparada com os restantes valores de H_2O_2 (k_{COD} foi 1,3 vezes inferior – Tabela 9), os quais foram idênticos entre si. O consumo de H_2O_2 apresentou o mesmo comportamento obtido para a lâmpada de 4 W, aumentando para maiores concentrações de H_2O_2 .

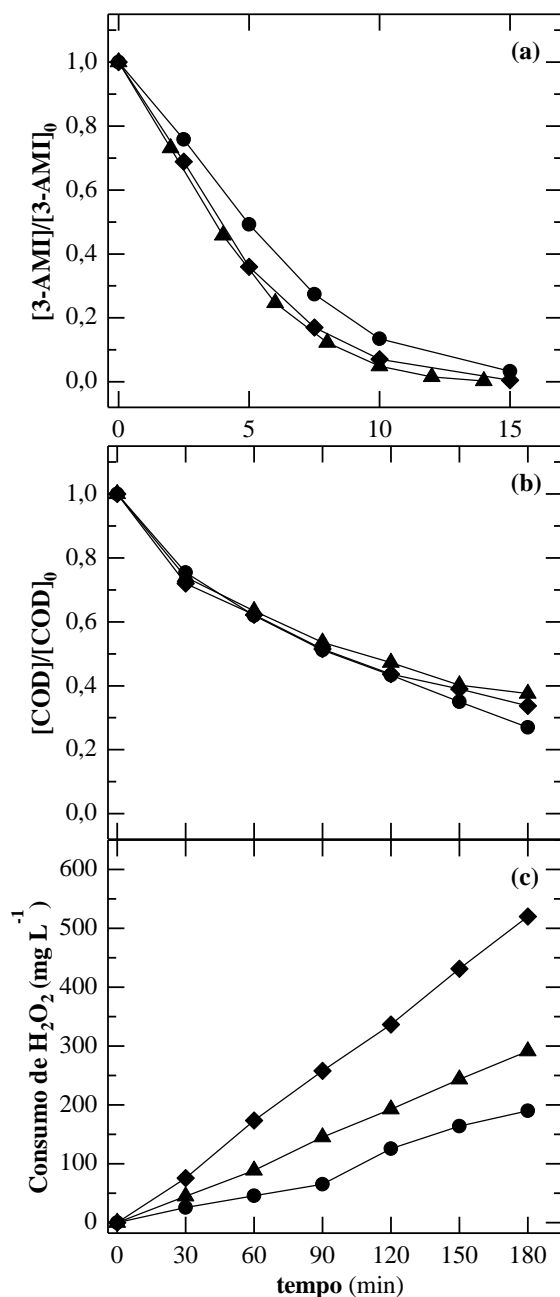


Figura 8 - Influência da concentração de H_2O_2 sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada, (b) a concentração de COD normalizada e (c) o consumo de H_2O_2 em função do tempo na degradação de uma solução contendo $20,0\text{ mg 3-AMI L}^{-1}$ usando o processo de H_2O_2 /UVC com a lâmpada UVC de 11W, reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, $20\text{ }^\circ\text{C}$ e caudal de 50 L h^{-1} . $[H_2O_2]_0$: (●) 100, (▲) 200 e (◆) 400 mg L^{-1} .

A degradação da 3-AMI com a lâmpada UVC de 11 W foi ligeiramente inferior para uma concentração de H_2O_2 de 100 mg L^{-1} comparativamente com 200 e 400 mg L^{-1} ($k_{3\text{-AMI}}$ foi cerca de 1,3 vezes inferior – Tabela 9). Em termos de mineralização, esta foi praticamente igual para as três concentrações avaliadas. O consumo de H_2O_2 teve um comportamento semelhante ao obtido para 4 e 6 W.

Em síntese, verificou-se que em termos de decaimento da 3-AMI este foi ligeiramente inferior para uma concentração de 100 mg L^{-1} para as três lâmpadas quando comparado com as concentrações de 200 e 400 mg L^{-1} , as quais levaram a degradações de 3-AMI semelhantes. No que respeita ao decaimento do COD, verificou-se que a mineralização permaneceu constante para concentrações de H_2O_2 iguais ou superiores a 100 mg L^{-1} .

4.2.3. Influência da Potência da Lâmpada UVC

As Figuras 9 e 10 comparam a eficiência dos processos UVC e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, respetivamente, usando as diferentes lâmpadas UVC.

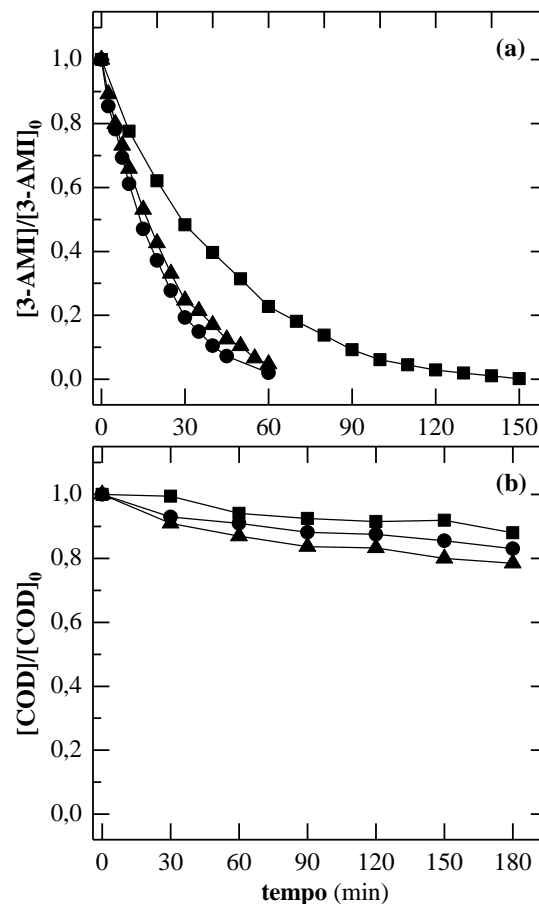


Figura 9 – Efeito da potência da lâmpada UVC na eficiência da fotólise UVC em termos de (a) concentração de 3-AMI normalizada e (b) concentração de COD normalizada em função do tempo na degradação de uma solução contendo $20,0 \text{ mg 3-AMI L}^{-1}$ no reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e caudal de 50 L h^{-1} . Lâmpada UVC: (■) 4W, (●) 6W, (▲) 11W.

A Figura 9 mostra que a fotólise UVC usando a lâmpada de 4 W promoveu uma degradação da 3-AMI mais lenta do que a obtida com as lâmpadas de 6 e 11 W, as quais proporcionaram uma degradação semelhante. Em termos de k_{3-AMI} , a fotólise UVC foi cerca de 1,9 vezes superior para as lâmpadas de maior potência (Tabela 9). Em termos de mineralização, esta aumentou ligeiramente com a potência da lâmpada UVC, mas não foi além dos 22% de remoção ao fim de 180 min de reação. Os resultados obtidos revelam que para potências superiores a 6 W existe uma perda de fótons UVC que não são usados na fotólise da molécula 3-AMI, considerando o percurso ótico e a concentração de 3-AMI na solução. O composto 3-AMI conseguiu ser facilmente quebrado pela radiação UVC uma vez que é capaz de absorver alguma radiação no comprimento de onda de 254 nm, como pode ser observado no seu espectro de absorção (Figura 10). Por sua vez, os intermediários formados requerem fluxos fotônicos superiores para serem mais eficientemente degradados.

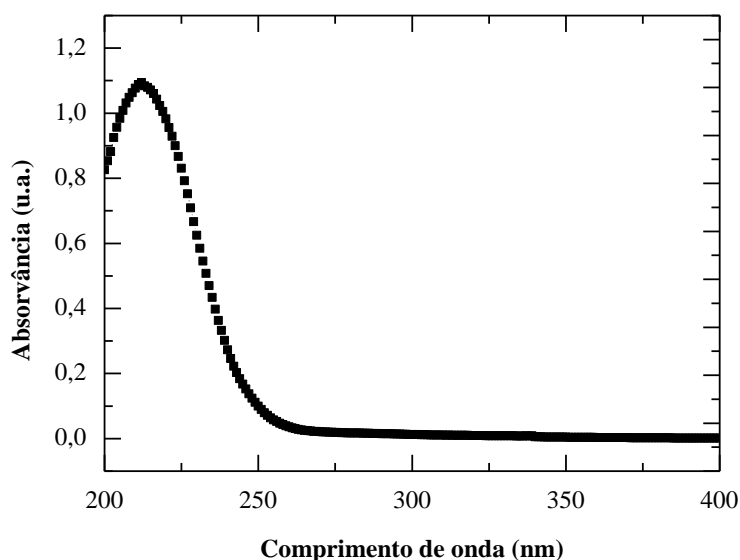


Figura 10 - Espectro de absorção de uma solução com 20,0 mg 3-AMI L⁻¹ preparada com água ultrapura.

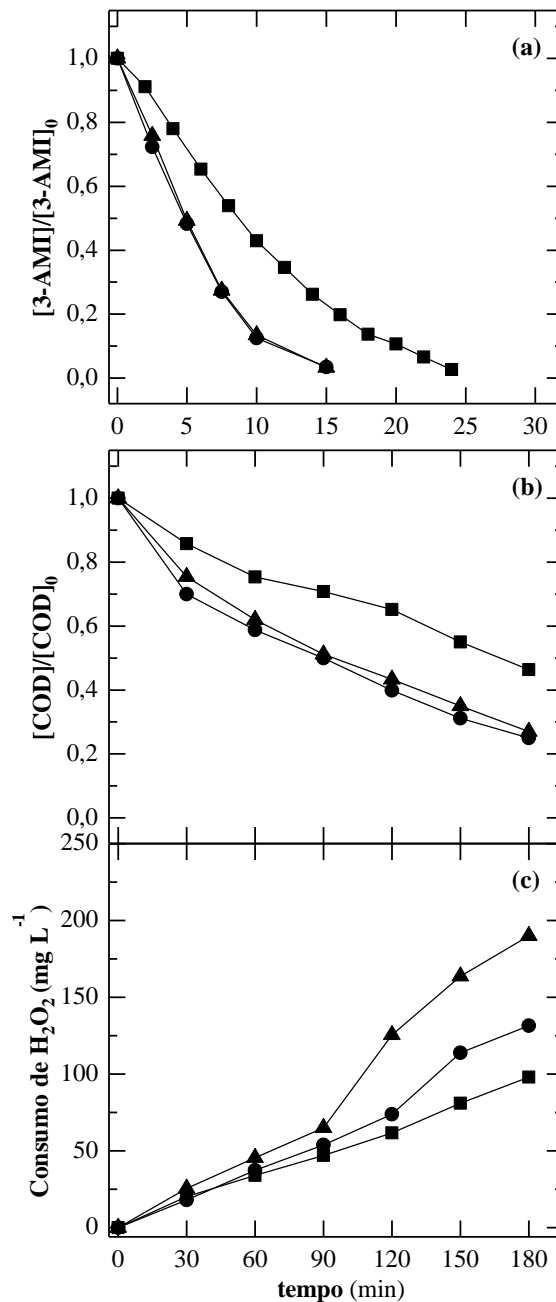


Figura 11 - Efeito da potência da lâmpada UVC na eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ em termos de (a) concentração de 3-AMI normalizada, (b) concentração de COD normalizada e (c) consumo de H_2O_2 em função do tempo na degradação de uma solução contendo $20,0 \text{ mg } 3\text{-AMI L}^{-1}$ no reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal de 50 L h^{-1} e $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ de 100 mg L^{-1} . Lâmpada UVC: (■) 4W, (●) 6W, (▲) 11W.

No processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ (Figura 11), usando as lâmpadas de 6 e 11 W também se verifica uma degradação da 3-AMI semelhante e superior à obtida aquando da aplicação da lâmpada de 4 W ($k_{3\text{-AMI}}$ foi cerca de 1,8 vezes superior – Tabela 9). No que respeita à mineralização, esta também foi semelhante e superior para as lâmpadas de 6 e 11 W comparativamente com a de 4 W, ao contrário do que ocorreu para o UVC. Estes resultados indicam que na presença de radiação UVC

e H₂O₂ em simultâneo o fluxo fotónico proporcionado pela lâmpada de 6 W é capaz de maximizar o uso dos fotões UVC quer na degradação da 3-AMI quer dos seus intermediários, a qual ocorre por fotólise direta e por ação dos HO• formados de acordo com a equação 1.

4.2.4. Influência do Tipo de Reator

Na Figura 12 é ilustrado o comportamento da degradação da 3-AMI e da sua mineralização utilizando o fotoreator FluHelik quer em aço inoxidável quer em vidro e um fotoreator de jatos em vidro.

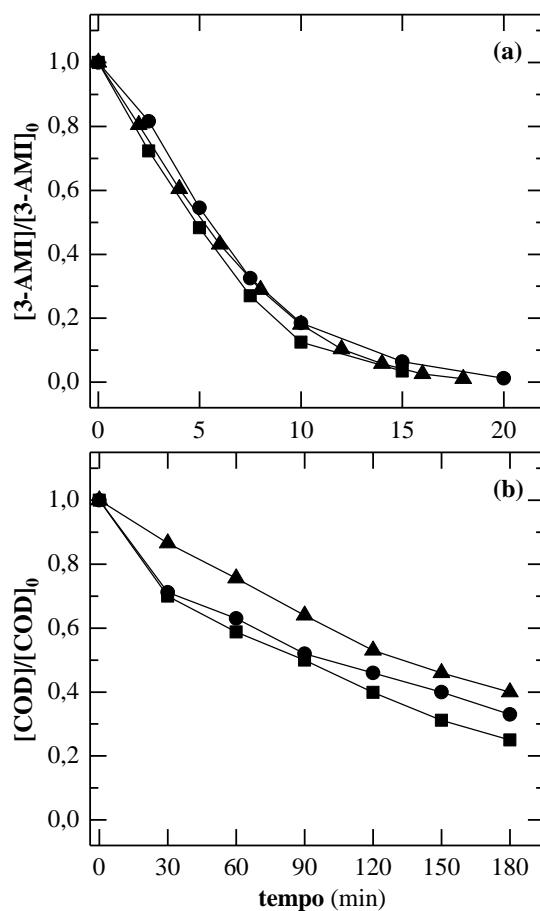


Figura 12 - Comparação do tipo de reator sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada e (b) a concentração de COD normalizada em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L⁻¹ usando o processo de H₂O₂/UVC com a lâmpada UVC de 6W, pH neutro, 20 °C, Q de 50 L h⁻¹ e [H₂O₂]₀ de 100 mg L⁻¹. Reator: (■) FluHelik de aço inoxidável, (●) FluHelik de vidro, (▲) Jatos (vidro).

No âmbito do projeto AdvancedLFT, foram realizadas simulações por CFD (*Computational Fluid Dynamics*), permitindo concluir que a intensidade turbulenta no reator FluHelik é 43% superior do que na configuração Axial-Jatos e 87% superior num reator do tipo Axial-Uniforme. Assim, a geometria do reator FluHelik é a que maximiza a turbulência do fluido, promovendo a mistura do fluido e o contacto com os fotões emitidos pela lâmpada. As três configurações estudadas para o

fotoreator apresentam campos de radiação muito similares, o que é indicativo de que a exposição da corrente a tratar à radiação nas diferentes configurações estará sobretudo dependente dos padrões de escoamento e grau de mistura no interior do fotoreator.

No entanto, o reator FluHelik apresenta o padrão de escoamento mais favorável à irradiação da corrente a tratar na medida em que as partículas de fluido descrevem um movimento helicoidal em torno da fonte de radiação artificial. Apesar de ser também o reator com a maior perda de carga e consequentemente potência dissipada, estes valores não são significativos face à realidade industrial. Pode-se também verificar que no reator FluHelik os gradientes de velocidade e a velocidade máxima são superiores e sobretudo que a velocidade é menor junto da fonte de radiação, o que promove o contacto direto dos contaminantes/reagentes com intensidades de radiação superiores. Desta forma, o reator FluHelik produz uma irradiação mais uniforme do líquido a tratar e apresenta uma maior fração de partículas de fluido que acumulam uma dose UV superior.

Como se pode observar na Figura 12, a degradação da 3-AMI foi muito semelhante nos três reatores, os quais se encontravam sob as mesmas condições operacionais. Estes resultados indicam que o tipo de material usado para o fabrico da carcaça do reator FluHelik não teve influência na degradação da 3-AMI, assim como a maior turbulência do fluido e distribuição mais uniforme da radiação proporcionadas pelo reator FluHelik em comparação com o reator de jatos não influenciaram a degradação do composto.

Em oposição, observou-se uma mineralização ligeiramente superior no reator FluHelik em inox do que no em vidro, sendo estas mineralizações superiores às verificadas para o reator de jatos. A superfície interna do reator em inox é polida permitindo que uma fração da radiação UVC que chega à parede do reator seja refletida e participe na degradação dos subprodutos. No reator FluHelik de vidro de borossilicato a radiação UVC que chega à parede é 100% absorvida. A maior turbulência da solução e distribuição uniforme de dose UV no reator FluHelik em comparação com o reator de jatos convencional não teve um impacto significativo na degradação da molécula 3-AMI, mas permitiu um incremento na mineralização dos subprodutos. Neste caso, o passo limitante do processo é a degradação dos subprodutos, o qual é intensificado usando o reator FluHelik.

É importante ter em conta que num sistema real o tratamento realiza-se numa única passagem através do reator, contrariamente ao trabalho realizado. Aqui, a água a tratar foi recirculada continuamente entre o fotoreator e um tanque de alimentação perfeitamente agitado. Testes com uma única passagem através do reator irão ser realizados de forma a retirar mais conclusões acerca

da eficiência do reator FluHelik quando comparado com o reator de jatos. A distribuição de tempos de residência (DTR) das partículas de fluido serão também obtidas experimentalmente através de um impulso de um *tracer*, permitindo avaliar a hidrodinâmica dentro do reator, identificando o tipo de escoamento, tempo de residência médio das partículas (moléculas dos reagentes, poluentes, etc.), existência de zonas mortas e estagnadas e existência de curto-circuito (zonas de escoamento preferencial).

4.2.5. Influência da Densidade de Corrente na OA

A densidade de corrente (j) é um parâmetro essencial na OA, uma vez que regula as quantidades de espécies oxidantes produzidas. Foram testados quatro valores de j diferentes: 5, 25, 50 e 100 mA cm⁻², como é apresentado na Figura 13.

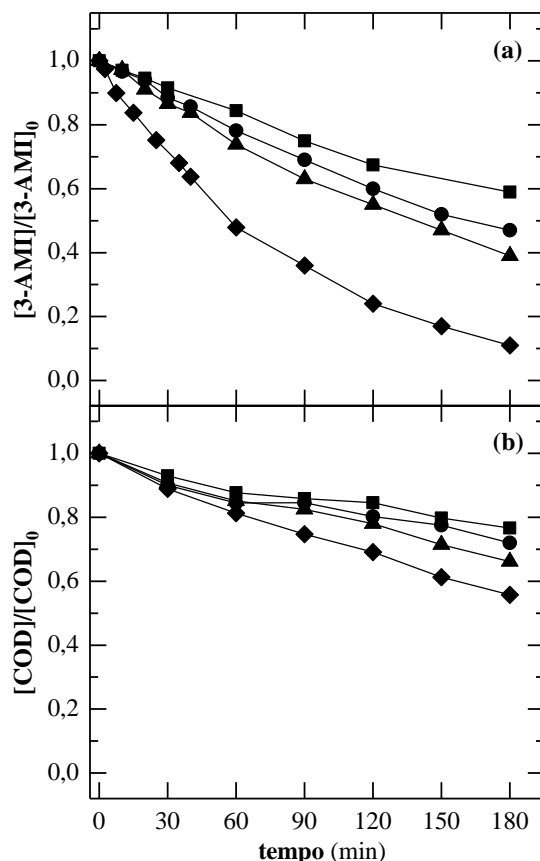


Figura 13 - Influência da densidade de corrente no processo OA em termos de (a) concentração de 3-AMI normalizada e (b) concentração de COD normalizada em função do tempo na degradação de uma solução contendo 20,0 mg 3-AMI L⁻¹ no reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, 20 °C, lâmpada UVC de 6 W e caudal de 50 L h⁻¹. Densidade de corrente: (■) 5, (●) 25, (▲) 50 e (◆) 100 mA cm⁻².

Com o aumento dos valores da j , aumentou o decaimento da concentração de 3-AMI, principalmente a 100 mA cm^{-2} . O mesmo se verificou em termos de remoção de COD. Estes resultados revelam quanto maior a j , maior será a sua capacidade de promover a eletrólise da água gerando radicais HO^\bullet fisicamente adsorvidos sobre superfície do ânodo S (equação 3), os quais degradam a 3-AMI.

4.2.6. Comparação dos Vários Processos

A Figura 14a mostra a eficiência dos diferentes processos na remoção da 3-AMI, a qual aumentou na seguinte ordem: $\text{OA} < \text{OA-H}_2\text{O}_2 \ll \text{UVC} < \text{OA-H}_2\text{O}_2/\text{UVC} < \text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. O processo de OA foi o que apresentou o pior desempenho devido à utilização de uma j baixa, 5 mA cm^{-2} , e também ao fato da formação dos HO^\bullet pela eletrólise da água (equação 3) estar confinada à superfície do elétrodo e, assim sendo, as moléculas de 3-AMI terem de atingir a sua superfície para serem oxidadas [5]. A eletrogeração de H_2O_2 no processo OA- H_2O_2 resultou numa eficiência similar à obtida ao processo OA, uma vez que a concentração de H_2O_2 é baixa e o seu poder de oxidação é muito inferior aos HO^\bullet ($k_{3\text{-AMI}}$ foi apenas 1,2 vezes superior – Tabela 9). Por sua vez, o processo UVC levou a uma degradação da 3-AMI muito superior, exibindo um $k_{3\text{-AMI}}$ 17 vezes superior ao obtido para a OA (Tabela 9). A elevada eficiência obtida para UVC deve-se à estrutura molecular da 3-AMI absorver uma fração elevada dos fótons emitidos pela lâmpada UVC, ocorrendo a quebra da molécula em produtos secundários sem ocorrer a sua mineralização, tal como foi anteriormente discutido. A Figura 14b revela uma mineralização nula da 3-AMI por ação da radiação UVC. A combinação da radiação UVC com a OA- H_2O_2 , originando a OA- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, levou a um aumento ligeiro da remoção da 3-AMI ($k_{3\text{-AMI}}$ 1,3 vezes superior – Tabela 9) e a uma mineralização notoriamente superior (k_{DOC} 4,3 vezes superior – Tabela 9). Note-se que o baixo valor de j utilizada no processo OA- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, 5 mA cm^{-2} , conduziu a baixas concentrações de H_2O_2 em torno dos 10 mg L^{-1} ao longo da reação. A utilização de valores de j superiores poderá incrementar muito a eficiência da OA- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. O processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ exibiu o melhor desempenho. A constante cinética do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ foi 2,5 vezes superior à obtida para a OA- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ (Tabela 9), apesar de ser expetável que o processo OA- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ apresentasse o melhor resultado, pois tem a geração de radicais HO^\bullet através de dois processos diferentes simultaneamente (equações 1 e 3). A baixa acumulação de H_2O_2 no processo eletroquímico pode explicar estes resultados.

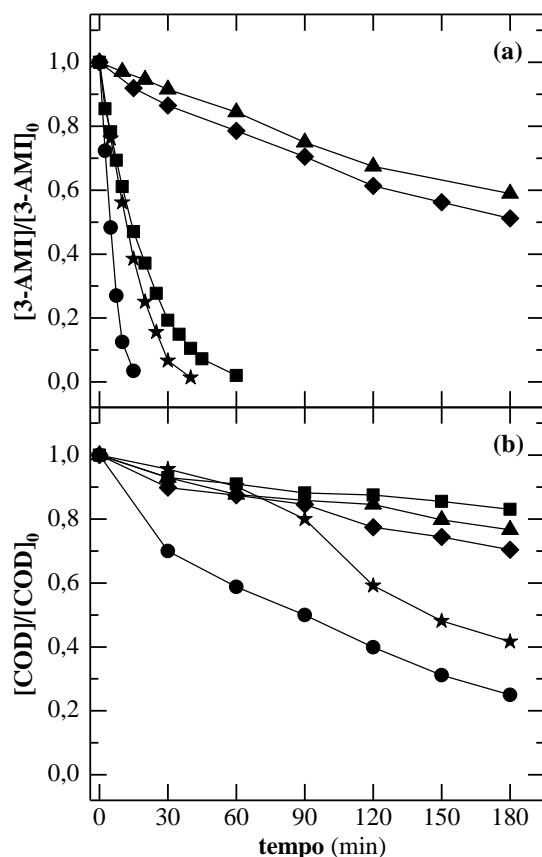


Figura 14 - Comparação de processos em termos de (a) concentração de 3-AMI normalizada e (b) concentração de COD normalizada em função do tempo na degradação de uma solução contendo $20,0 \text{ mg } 3\text{-AMI } \text{L}^{-1}$ no reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal de 50 L h^{-1} , lâmpada UVC de 6 W para UVC, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ e $\text{OA-H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ de $100 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ e j de 5 mA cm^{-2} e adição de $7,0 \text{ mg } \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$ para OA, $\text{OA-H}_2\text{O}_2$ e $\text{OA-H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. Processos: (■) UVC, (●) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, (▲) OA, (◆) $\text{OA-H}_2\text{O}_2$ e (★) $\text{OA-H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$.

4.3. Degradação da 3-AMI em Água Ultrapura à Escala Pré-piloto

4.3.1. Influência da Concentração de H₂O₂

A Figura 15 mostra a influência da concentração de H₂O₂ na degradação da solução de 3-AMI preparada em água ultrapura usando o processo H₂O₂/UVC à escala pré-piloto.

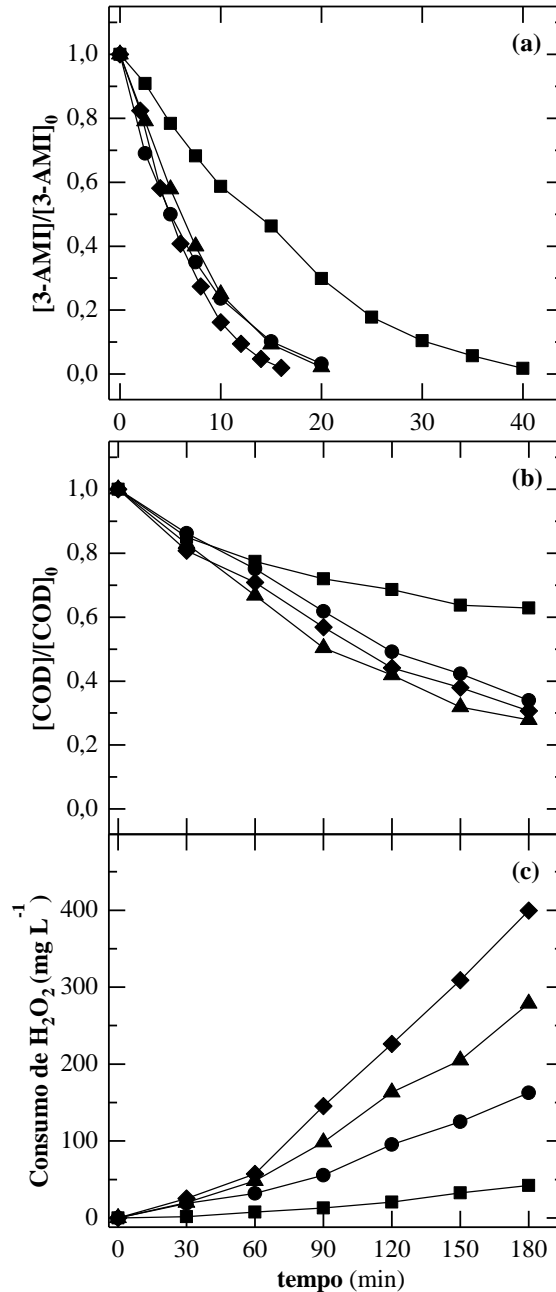


Figura 15 - Influência da concentração de H₂O₂ sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada, (b) a concentração de COD normalizada e (c) o consumo de H₂O₂ em função do tempo na degradação de soluções contendo 20,0 mg 3-AMI L⁻¹ usando o processo de H₂O₂/UVC, reator FluHelik de aço inoxidável à escala pré-piloto (45 L), pH neutro, temperatura ambiente, lâmpada UVC de 95 W e caudal de 7500 L h⁻¹. $[H_2O_2]_0$: (■) 50, (●) 100, (▲) 200 e (◆) 400 mg L⁻¹.

Verificou-se um maior decaimento da concentração de 3-AMI aquando do uso de concentrações de H_2O_2 iguais ou superior a 100 mg L^{-1} comparativamente com 50 mg L^{-1} . O valor de $k_{3\text{-AMI}}$ foi 1,4-1,9 vezes superior (ver Tabela 9). Em termos de remoção de COD, esta foi também notoriamente menor aquando da aplicação de 50 mg L^{-1} de H_2O_2 em comparação com $100\text{-}400 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 . O consumo de H_2O_2 aumentou com o uso de concentrações de oxidante mais elevadas. Estes resultados demonstram a presença de H_2O_2 em excesso no sistema, havendo o consumo de H_2O_2 em reações parasitas (equação 2).

4.4. Comparação dos Resultados Obtidos à Escala Laboratorial e Pré-piloto

Na Figura 16 observa-se uma degradação da 3-AMI semelhante para ambas as escalas, laboratorial e pré-piloto, aquando do uso do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ com 50 mg L^{-1} de H_2O_2 . Para concentrações superiores deste oxidante, 100 a 400 mg L^{-1} , verificou-se uma maior taxa de degradação da 3-AMI à escala pré-piloto, com um $k_{3\text{-AMI}}$ 1,6 a 2,0 vezes superior (Tabela 9). As degradações encontram-se apresentadas em termos de energia UV acumulada, calculada a partir do fluxo fotónico segundo a equação 10, contabilizando assim as diferenças dos dois sistemas em termos de rácio entre volume iluminado e volume total e potência da lâmpada. Assim sendo, as diferenças encontradas podem ser atribuídas à utilização de diferentes caudais, sendo o caudal usado na escala pré-piloto 150 vezes superior ao da escala laboratorial, e também a efeito de aumento de escala.

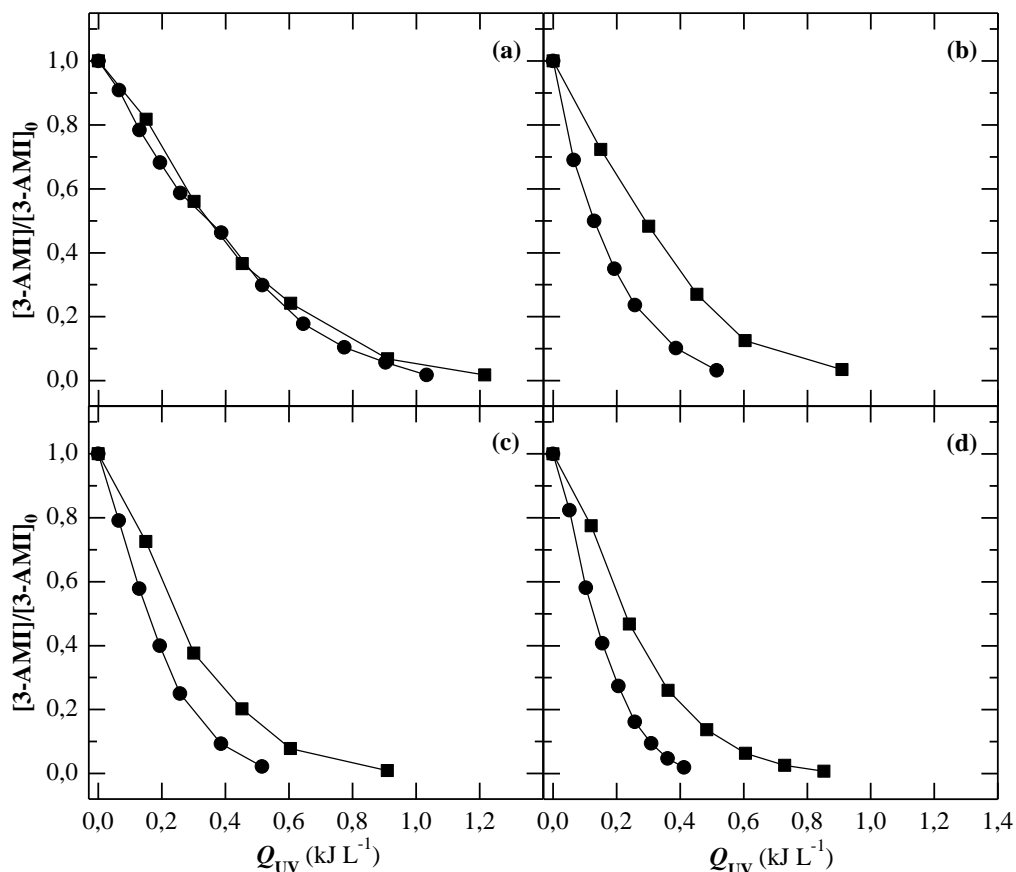


Figura 16 - Processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ à (■) escala laboratorial *versus* (●) escala pré-piloto em termos da concentração de 3-AMI normalizada em função da energia UV acumulada na degradação de soluções contendo $20,0 \text{ mg 3-AMI L}^{-1}$ a pH neutro, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (escala laboratorial) ou temperatura ambiente (escala pré-piloto), lâmpada UVC de 6 W (escala laboratorial) ou 95 W (escala pré-piloto) e caudal de 50 L h^{-1} (escala laboratorial) ou 7500 L h^{-1} (escala pré-piloto). $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: (a) 50, (b) 100, (c) 200 e (d) 400 mg L^{-1} .

No que respeita à remoção do COD (Figura 17), as diferenças entre as escalas laboratorial e pré-piloto são menos pronunciadas. Para as concentrações de H_2O_2 de 50, 100 e 400 mg L^{-1} , os perfis de degradação foram muito semelhantes para as duas escalas.

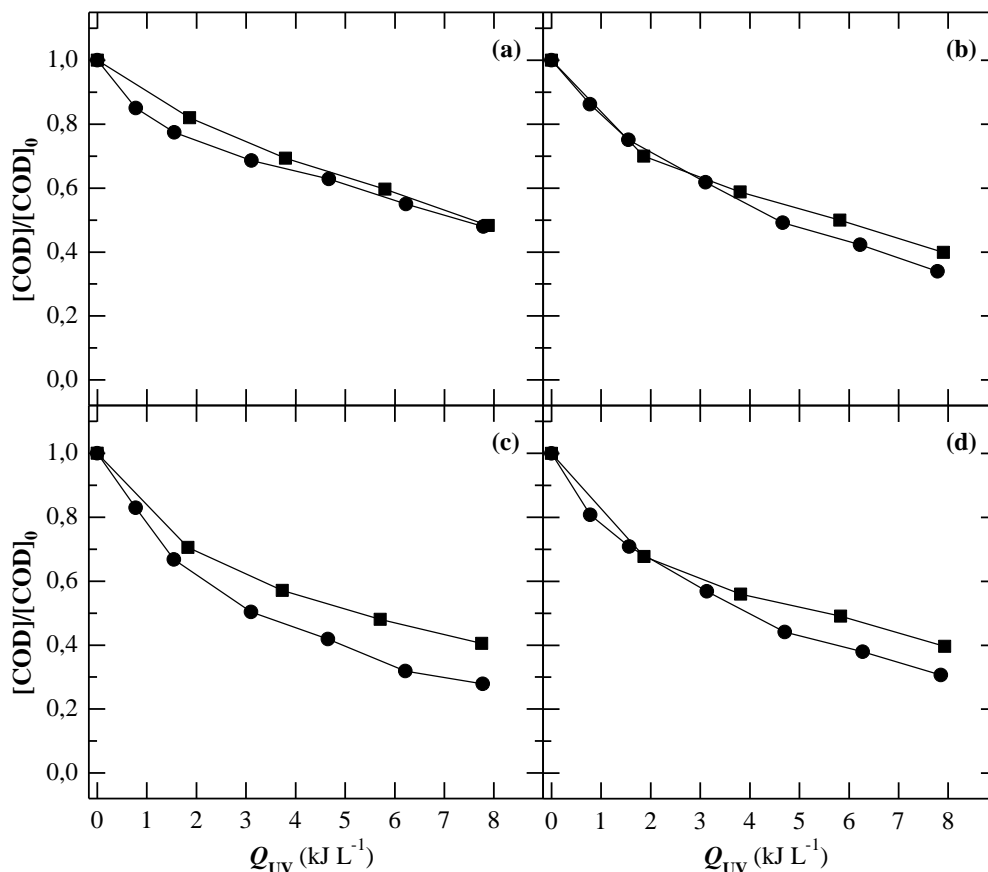


Figura 17 - Processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ à (■) escala laboratorial *versus* (●) escala pré-piloto em termos da concentração de COD normalizada em função da energia UV acumulada na degradação de soluções contendo 20,0 mg 3-AMI L^{-1} a pH neutro, 20 °C (escala laboratorial) ou temperatura ambiente (escala pré-piloto), lâmpada UVC de 6 W (escala laboratorial) ou 95 W (escala pré-piloto) e caudal de 50 L h^{-1} (escala laboratorial) ou 7500 L h^{-1} (escala pré-piloto). $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: (a) 50, (b) 100, (c) 200 e (d) 400 mg L^{-1} .

4.5. Degradação da 3-AMI à Escala Laboratorial usando uma Matriz de Efluente de uma ETAR

4.5.1. Características do Efluente da ETAR

Como pode ser visto na Tabela 4, a água residual coletada a jusante do tratamento secundário de uma ETAR municipal exibiu as seguintes características principais: (i) pH neutro de 7,2, (ii) alcalinidade de 430 mg CaCO₃ L⁻¹, (iii) teor orgânico baixo, com um COD de 23 mg L⁻¹, (iv) biodegradabilidade muito baixa com um rácio CBO₅/CQO de 0,03, (v) alto teor de nitrogénio total de 110 mg L⁻¹, (vi) baixa condutividade de 1935 µS cm⁻¹, (vii) concentração de ferro dissolvido total abaixo de 0,38 mg L⁻¹, (viii) teor de fosfatos de 20 mg L⁻¹ e (ix) teor de cloretos de 254 mg L⁻¹. O efluente coletado foi posteriormente fortificado com uma concentração de 3-AMI de 20,0 mg/L.

4.5.2. Influência da Concentração de H₂O₂

A Figura 18 mostra a influência da concentração de H₂O₂ no processo H₂O₂/UVC, utilizando o efluente da ETAR como matriz.

Pode-se observar na Figura 18a que a degradação da 3-AMI aumentou com a concentração de H₂O₂ até uma concentração de 400 mg L⁻¹. Estes resultados contrastam com os obtidos aquando do uso de água ultrapura como matriz (Figura 7a), onde se verificou que a concentração ótima de H₂O₂ foi de 100 mg L⁻¹. No efluente real existe uma maior quantidade de matéria orgânica, o que pode levar ao consumo adicional de HO• e, conseqüentemente, à necessidade de uso de concentrações de oxidante superiores para se obter a mesma eficiência. Para além disso, uma maior de concentração de H₂O₂ é necessária para suprimir os efeitos filtrantes da matriz em termos de fotões UV.

Em termos de mineralização (Figura 18b), os resultados obtidos foram semelhantes aos registados em termos de decaimento de 3-AMI, havendo um aumento da remoção de COD até 400 mg L⁻¹ de H₂O₂. Mais uma vez, estes resultados contrastam com os obtidos para a água ultrapura (Figura 7b), onde foi suficiente a aplicação de 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ para maximizar a remoção de COD.

O consumo de H₂O₂ aumentou para concentrações iniciais superiores (Figura 18c), devido às reações parasitas. No entanto, na experiência usando uma concentração de 600 mg L⁻¹ de H₂O₂ observou-se um consumo de H₂O₂ praticamente igual ao registado aquando da aplicação de 400 mg L⁻¹.

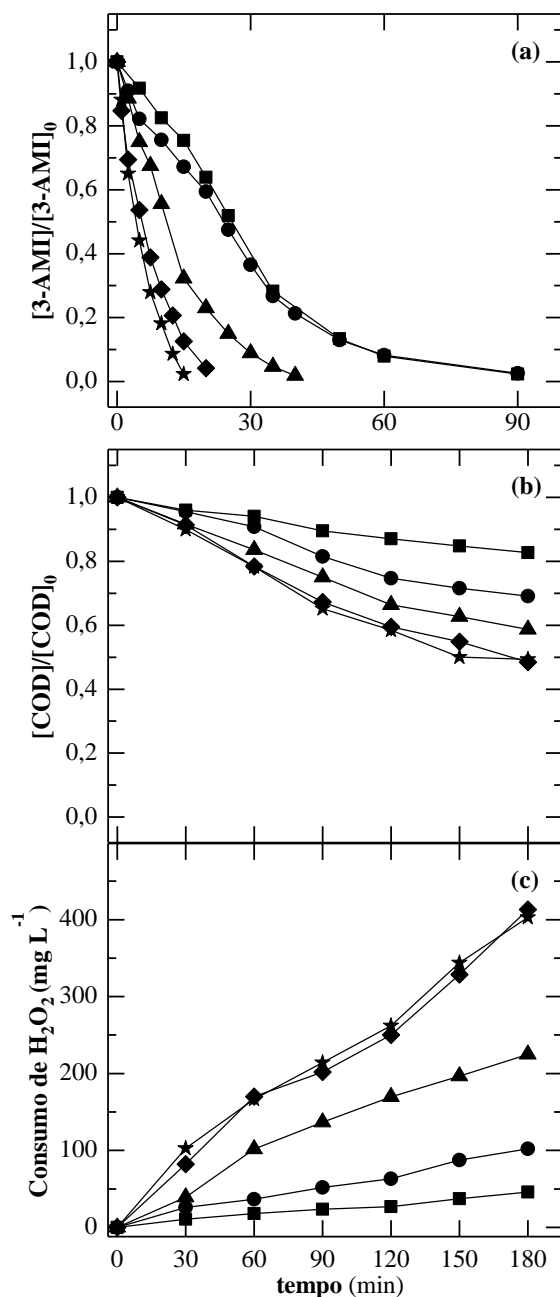


Figura 18 - Influência da concentração de H_2O_2 sobre (a) a concentração de 3-AMI normalizada, (b) a concentração de COD normalizada e (c) o consumo de H_2O_2 em função do tempo na oxidação de um efluente de ETAR fortificado com $20,0 \text{ mg } 3\text{-AMI L}^{-1}$ usando o processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ com a lâmpada UVC de 6W, reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e caudal de 50 L h^{-1} . $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: (■) 50, (●) 100, (▲) 200, (◆) 400 e (★) 600 mg L^{-1} .

4.5.3. Comparação dos Vários Processos

A eficiência dos processos para degradar a 3-AMI presente na matriz do efluente aumentou na sequência: $OA-H_2O_2 \leq OA \ll UVC < OA-H_2O_2/UVC < H_2O_2/UVC$ (ver Figura 19a). Esta foi a mesma ordem de eficiência verificada para a solução de 3-AMI preparada com água ultrapura (Figura 14a), à exceção da aplicação dos processos OA e OA-H₂O₂. Enquanto que usando soluções de 3-AMI preparadas com água ultrapura se verificou uma ligeira superioridade da OA-H₂O₂ face à OA, para o efluente da ETAR os dois processos tiveram eficiências semelhantes, podendo-se mesmo falar de uma ligeira superioridade da OA face à OA-H₂O₂. Tal como foi anteriormente referido por Moreira et al. [7], para efluentes contendo cloretos dá-se a formação de espécies ativas de cloro por OA, as quais têm um elevado poder oxidante. No processo OA-H₂O₂, estas espécies reagem com o H₂O₂, sendo eliminadas e diminuindo a eficiência. Moreira et al. [7] estudaram a degradação do antibiótico trimetoprima por vários POA's usando como matriz também um efluente de uma ETAR municipal, tendo obtido a seguinte ordem de eficiência: $UVC < OA-H_2O_2 \ll OA < OA-H_2O_2/UVC < H_2O_2/UVC$. Estes resultados vão ao encontro dos aqui obtidos.

A eficiência dos processos na remoção de COD aumentou na ordem: $UVC \approx OA \approx OA-H_2O_2 < OA-H_2O_2/UVC < H_2O_2/UVC$ (Figura 19b), evidenciando um papel fundamental desempenhado pelos HO• formados a partir da equação 1 na mineralização da 3-AMI. Os processos UVC, OA, OA-H₂O₂ obtiveram uma de remoção do COD quase desprezável, entre 4 a 6%, ao fim dos 180 min de reação. Os melhores valores de remoção de COD obtidos foram de 20 e 52% para OA-H₂O₂/UVC e H₂O₂/UVC, respetivamente.

A degradação da 3-AMI no efluente foi muito mais lenta e inferior comparando com a utilização de água ultrapura. O tempo de degradação da 3-AMI pelos processos UVC e OA-H₂O₂/UVC foi três vezes superior para o efluente da ETAR. Já o processo mais eficiente em ambos casos, H₂O₂/UVC, degradou a 3-AMI ao fim de 20 min usando o efluente da ETAR fortificado com 3-AMI e 15 min usando a solução de AMI preparada com água ultrapura, o que correspondeu a um valor de k_{3-AMI} 1,3 vezes inferior para o efluente da ETAR (Tabela 9).

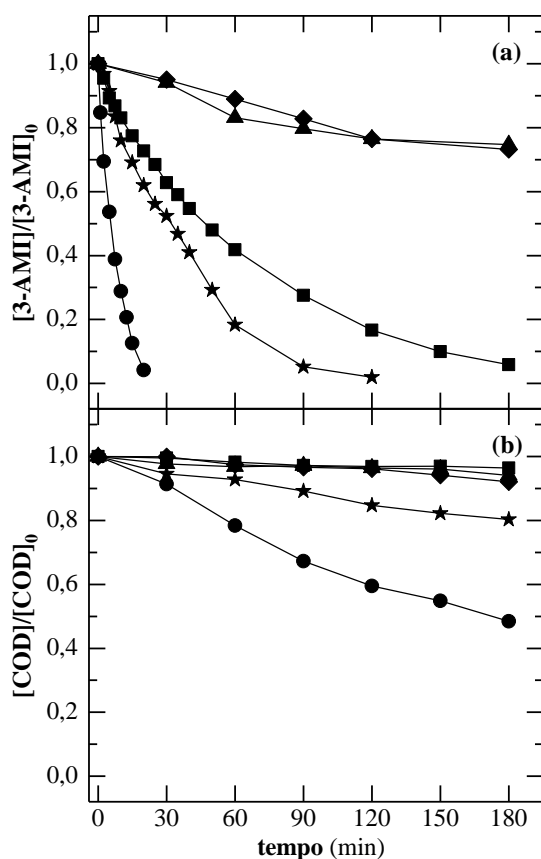


Figura 19 - Comparação de processos em termos de (a) concentração de 3-AMI normalizada e (b) concentração de COD normalizada em função do tempo na oxidação de um efluente de ETAR fortificado com $20,0 \text{ mg } 3\text{-AMI L}^{-1}$ no reator FluHelik de aço inoxidável à escala laboratorial, pH neutro, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, caudal de 50 L h^{-1} , lâmpada UVC de 6W para UVC, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ e OA- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ de 400 mg L^{-1} para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$ e j de 5 mA cm^{-2} para OA, OA- H_2O_2 e OA- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$. Processos: (■) UVC, (●) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$, (▲) OA, (◆) OA- H_2O_2 e (★) OA- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$.

5. Conclusão

O fotoreator FluHelik provou conduzir a uma maior eficiência de mineralização da 3-AMI comparativamente com o reator de jatos convencional. O aumento de escala de laboratorial para pré-piloto demonstrou ser viável, atingindo-se degradações semelhantes em ambas as escalas. Em relação à influência de variáveis operacionais sobre a eficiência de remoção de 3-AMI e do COD usando como matriz água ultrapura, foram extraídas as seguintes conclusões: (i) a aplicação de caudais de recirculação de 50 a 200 L h⁻¹ conduziu a degradações semelhantes para o processo H₂O₂/UVC; (ii) o processo H₂O₂/UVC foi maximizado pela aplicação de um teor de H₂O₂ de 100 a 200 mg L⁻¹, dependendo da potência da lâmpada utilizada; (iii) o uso de uma lâmpada UVC de 6 W levou a uma degradação máxima e semelhante à de 11 W para os processos UVC e H₂O₂/UVC; e (iv) a OA foi altamente dependente da densidade de corrente aplicada, obtendo-se maiores degradações para maiores densidade de corrente. A ordem de eficiência dos POA's para degradar 20,0 mg L⁻¹ de 3-AMI quer em água ultrapura quer em efluente de uma ETAR municipal foi a seguinte: OA ≈ OA-H₂O₂ << UVC < OA-H₂O₂/UVC < H₂O₂/UVC. Os processos OA-H₂O₂/UVC e H₂O₂/UVC promoveram uma melhor eficiência na degradação da 3-AMI devido à produção de HO• a partir da fotólise de H₂O₂ sob a luz UVC. A menor eficiência do processo OA-H₂O₂/UVC comparada com a obtida para o processo H₂O₂/UVC possivelmente deve-se à baixa densidade de corrente utilizada, com consequente baixa acumulação de H₂O₂ ao longo da reação. Os processos OA e OA-H₂O₂ apresentaram os piores desempenhos pois contam maioritariamente apenas com a formação de HO• à superfície do ânodo. O processo UVC provou estar intimamente ligado à degradação da molécula de 3-AMI, mas não à sua mineralização. A degradação da 3-AMI no efluente foi mais lenta quando comparada com a utilização de água ultrapura, o que pode ser atribuído à presença de matéria orgânica adicional no efluente com consumo extra de HO• e ao efeito filtrante da matriz.

O processo H₂O₂/UVC com uma concentração de H₂O₂ de 100-400 mg L⁻¹ degradou a 3-AMI abaixo do seu limite de quantificação ao fim de 15-20 min e removeu 52-78% de COD ao fim de 180 min.

6. Referências Bibliográficas

- [1] B. M. Souza, B. A. Marinho, F. C. Moreira, M. W. C. Dezotti, R. A. R. Boaventura, and V. J. P. Vilar, "Photo-Fenton oxidation of 3-amino-5-methylisoxazole: a by-product from biological breakdown of some pharmaceutical compounds," *Environmental Science and Pollution Research*, 2015.
- [2] D. Nasuhoglu, V. Yargeau, and D. Berk, "Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation ($\lambda_{\max} = 254$ nm)," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, pp. 67-75, 2011.
- [3] S. K. Khetan and T. J. Collins, "Human pharmaceuticals in the aquatic environment: A challenge to green chemistry," *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 2319-2364, 2007.
- [4] N. Bolong, A. F. Ismail, M. R. Salim, and T. Matsuura, "A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal," *Desalination*, vol. 238, pp. 229-246, 2009.
- [5] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, and M. A. Oturan, "Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water," *Chemosphere*, vol. 81, pp. 594-602, 2010.
- [6] D. Marciocha, J. Kalka, J. Turek-Szytow, J. Wiszniowski, and J. Surmacz-Górska, "Oxidation of sulfamethoxazole by UVA radiation and modified Fenton reagent: toxicity and biodegradability of by-products," *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, vol. 60, pp. 2555-2562, 2009.
- [7] F. C. Moreira, J. Soler, M. F. Alpendurada, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, and V. J. P. Vilar, "Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes," *Water Research*, vol. 105, pp. 251-263, 2016.
- [8] FOEN. Federal Office for the Environment (FOEN) [Online]. Available: <http://www.bafu.admin.ch/wasser/13465/13483/14090/14128/index.html?lang14en>.
- [9] EPA. Contaminant Candidate List (CCL) and Regulatory Determination [Online]. Available: <https://www.epa.gov/ccl/draft-contaminant-candidate-list-4-ccl-4>.
- [10] M. O. Barbosa, N. F. F. Moreira, A. R. Ribeiro, M. F. R. Pereira, and A. M. T. Silva, "Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495," *Water Research*, vol. 94, pp. 257-279, 2016.
- [11] A. G. Gonçalves, J. J. M. Órfão, and M. F. R. Pereira, "Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 239–240, pp. 167-174, 2012.
- [12] A. Wang, Y.-Y. Li, and A. L. Estrada, "Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectro-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode and under UVA irradiation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 102, pp. 378-386, 2011.
- [13] I. Epold, N. Dulova, Y. Veressinina, and M. Trapido, "Application of ozonation, UV photolysis, Fenton treatment and other related processes for degradation of ibuprofen and sulfamethoxazole in different aqueous matrices," *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, vol. 15, pp. 354-364, 2012.
- [14] M. N. Abellán, B. Bayarri, J. Giménez, and J. Costa, "Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 74, pp. 233-241, 2007.

- [15] I. N. Dias, B. S. Souza, J. H. O. S. Pereira, F. C. Moreira, M. Dezotti, R. A. R. Boaventura, and V. J. P. Vilar., "Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 247, pp. 302-313, 2014.
- [16] P. J. M. Reis, A. C. Reis, B. Ricken, B. A. Kolvenbach, C. M. Manaia, P. F. X. Corvini, and O. C. Nunes., "Biodegradation of sulfamethoxazole and other sulfonamides by *Achromobacter denitrificans* PR1," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 280, pp. 741-749, 2014.
- [17] B. M. Souza, *Avaliação De Processos Oxidativos Avançados Acoplados Com Carvão Ativado Granulado Com Biofilme Para Reúso De Efluentes De Refinaria De Petróleo*: Universidade Federal Rio de Janeiro, 2010.
- [18] L. K. Wang, Y. T. Hung, and N. K. Shammass, *Advanced Physicochemical Treatment Processes*: Humana Press, 2007.
- [19] C. f. E. R. Information, *Handbook: advanced photochemical oxidation processes*: Center for Environmental Research Information, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 1998.
- [20] S. Kommineni, J. Zoeckler, A. Stocking, S. Liang, A. Flores, and M. Kavanaugh, *Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water: Air Stripping, Advanced Oxidation Process, Granular Activated Carbon, Synthetic Resin Sorbents*, Second ed.: National Water Research Institute, 2000.
- [21] M. Zamir Bin Alam, M. Otaki, H. Furumai, and S. Ohgaki, "Direct and indirect inactivation of microcystis aeruginosa by UV-radiation," *Water Research*, vol. 35, pp. 1008-1014, 2001.
- [22] D. Pletcher, "Indirect Oxidations Using Electrogenerated Hydrogen Peroxide," *Acta Chem. Scand.* 53, pp. 745 - 750, 1999.
- [23] Z. Qiang, J.-H. Chang, and C.-P. Huang, "Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions," *Water Research*, vol. 36, pp. 85-94, 2002.
- [24] F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, and V. J. P. Vilar, "Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 202, pp. 217-261, 2017.
- [25] M. Panizza and G. Cerisola, "Application of diamond electrodes to electrochemical processes," *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 191-199, 2005.
- [26] C. Comninellis, "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment," *Electrochimica Acta*, vol. 39, pp. 1857-1862, 1994.
- [27] S. Garcia-Segura, R. Salazar, and E. Brillas, "Mineralization of phthalic acid by solar photoelectro-Fenton with a stirred boron-doped diamond/air-diffusion tank reactor: Influence of Fe³⁺ and Cu²⁺ catalysts and identification of oxidation products," *Electrochimica Acta*, vol. 113, pp. 609-619, 2013.
- [28] M. Zhou, Q. Tan, Q. Wang, Y. Jiao, N. Oturan, and M. A. Oturan, "Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 215-216, pp. 287-293, 2012.

-
- [29] M. Zarei, A. Niaei, D. Salari, and A. Khataee, "Application of response surface methodology for optimization of peroxi-coagulation of textile dye solution using carbon nanotube–PTFE cathode," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 173, pp. 544-551, 2010.
- [30] H. S. El-Desoky, M. M. Ghoneim, and N. M. Zidan, "Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation," *Desalination*, vol. 264, pp. 143-150, 2010.
- [31] P. Frangos, W. Shen, H. Wang, X. Li, G. Yu, S. Deng, J. Huang, B. Wang and Y. Wang., "Improvement of the degradation of pesticide deethylatrazine by combining UV photolysis with electrochemical generation of hydrogen peroxide," *Chemical Engineering Journal*, vol. 291, pp. 215-224, 2016.
- [32] ISO 6332:1998, "Water Quality - Determination of iron - Spectrometric Method Using 1,10-Phenanthroline," 1998.
- [33] R. F. P. Nogueira, M. C. Oliveira, and W. C. Paterlini, "Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate," vol. *Talanta* 66(1), pp. 86-91, 2005.
- [34] ISO 11905-1:1997, "Water quality - Determination of nitrogen - Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate," 1997.
- [35] A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, M. A. H. Franson, A. American Public Health, A. American Water Works, F. Water Environment., *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, DC: American Public Health Association, 1998.
- [36] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ in Aqueous Solution)," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 17, pp. 513-886, 1988.
- [37] I. Nicole, J. De Laat, M. Dore, J. P. Duguet, and C. Bonnel, "Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux: mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxyde d'hydrogene," *Water Research*, vol. 24, pp. 157-168, 1990.
- [38] S. Goldstein, D. D. Aschengrau, Y. , and J. Rabani, "Photolysis of aqueous H₂O₂: quantum yield and applications for polychromatic UV actinometry in photoreactors," *Environmental Science Technology*, vol. 41 (21), pp. 7486-7490, 2007.