



**FEUP** FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

**MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2013/2014**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES AGRO-INDUSTRIAIS POR OXIDAÇÃO  
AVANÇADA**

**DIOGO FILIPE MOREIRA DOS SANTOS**

Dissertação submetida para obtenção do grau de

**MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE**

**Presidente do júri:**

Professora Doutora Cidália Maria de Sousa Botelho

**Orientador académico:** Manuel Fernando Ribeiro Pereira

Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de  
Engenharia da Universidade do Porto

**Co-orientador:** Adrián Manuel Tavares da Silva

Investigador Principal do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de  
Engenharia da Universidade do Porto

**Supervisor da empresa:** Sérgio Castro Silva

CEO da empresa Adventech

Julho 2014

## Agradecimentos

A realização desta dissertação de mestrado contou com importantes apoios e incentivos sem os quais não se teria tornado uma realidade.

Em especial, aos meus orientadores:

- Professor Doutor Fernando Pereira, pelo acompanhamento e a atenção demonstrada e, ainda, por permitir a minha integração no Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de engenharia da Universidade do Porto;
- Doutor Adrián Silva, pela orientação e total apoio, disponibilidade, pelo saber que transmitiu, pelas opiniões e críticas e pela total colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo da realização desta dissertação.
- Engenheiro Sérgio Silva, pela oportunidade de realizar esta dissertação associada à empresa Adventech e pela possibilidade de visitar e utilizar o laboratório desta empresa.

À Doutora Olívia Salomé Soares, pela ajuda na integração no laboratório e pelos ensinamentos dados sobre a realização das experiências em modo contínuo.

À Engenheira Raquel Rocha, pela transmissão de conhecimentos sobre as experiências em descontínuo, pelo apoio prestado durante todas as etapas desta dissertação e pela disponibilidade e dedicação demonstrada.

Parte deste projeto foi realizado com o apoio do Projeto FREECATS (European Union 7th FP, Grant # 280658), da FCT e FEDER no âmbito do Programa COMPETE (Projeto PEst-C/EQB/LA0020/2013) e do QREN, ON2 e FEDER (Projeto Norte-07-0162-FEDER-000050).

## Resumo

Este trabalho teve como objetivo principal a avaliação da atividade catalítica de nanotubos de carbono de parede múltipla para o processo de oxidação catalítica húmida (CWO), em descontínuo e em contínuo, utilizando dois compostos orgânicos como poluentes modelo (ácido oxálico e fenol).

Inicialmente foi estudado o processo de CWO do ácido oxálico pois este é um produto comum em reações de oxidação. Para este composto, os catalisadores utilizados foram os nanotubos de carbono originais (CNT-O) e os que sofreram tratamento num moinho de bolas, adição de melamina e tratamento térmico a 600 °C (CNT-MB-M). Concluiu-se que com ambos os catalisadores o processo de CWO, tanto em descontínuo como em contínuo, consegue oxidar eficientemente o ácido oxálico.

O segundo composto testado foi o fenol, uma vez que este é um composto mais complexo, encontrado frequentemente em efluentes industriais. Para estes testes, além dos catalisadores referidos anteriormente, foi utilizado como catalisador os nanotubos de carbono unicamente tratados num moinho de bolas (CNT-MB). Os testes realizados em descontínuo mostraram que os catalisadores CNT-MB e CNT-MB-M apresentam elevada atividade catalítica, ao contrário do catalisador CNT-O. Para o processo realizado em contínuo, nenhum dos catalisadores apresentou elevadas remoções de fenol ou do carbono orgânico total. A maior eficiência obteve-se no ensaio realizado com o catalisador CNT-MB-M à temperatura de 180 °C e com um caudal de líquido de 0,25 mL/min, apresentando uma remoção de 39% e 29% para a concentração de fenol e de carbono orgânico total, respetivamente. Foi ainda estudada a biodegradabilidade do efluente tratado, através da análise da carência bioquímica de oxigénio (BOD) e da carência química de oxigénio (COD). Os resultados permitiram concluir que o processo de CWO em contínuo aumenta a biodegradabilidade, no entanto o efluente continua a ser pouco biodegradável.

## Abstract

The main objective of this work was to evaluate the catalytic activity and stability of multi-wall carbon nanotubes for the catalytic wet oxidation (CWO) process, in batch and continuous mode conditions, using two organic compounds as model pollutants (oxalic acid and phenol).

The degradation of oxalic acid by CWO was first studied since this compound is a common product of oxidation reactions. In this case, original multi-wall carbon nanotubes (CNT-O) as well as modified with a ball mill, addition of melamine and thermal treatment at 600 ° C (CNT-MB-M) were tested in CWO. It was concluded that for both catalysts the process of CWO, in both batch and continuous operation, can efficiently oxidize oxalic acid.

Phenol was the second pollutant tested since this is a more complex compound, often found in industrial effluents. For these tests, besides the two catalysts mentioned above, carbon nanotubes treated with a ball mill only (CNT-MB) were also used. The batch experiments showed that CNT-MB and CNT-MB-M have a high catalytic activity, unlike the catalyst CNT-O. For the process conducted in continuous mode, none of the catalysts showed high removal of phenol or total organic carbon. The best performance was obtained with the CNT-MB-M catalyst at a temperature of 180 °C and with a liquid flow rate of 0.25 mL/min, achieving a removal of 39% and 29% for the phenol concentration and total organic carbon content, respectively. It was also studied the biodegradability of the treated effluent through the analysis of biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD). The results showed that the CWO process in continuous mode increases the biodegradability, however the effluent remains poorly biodegradable.

# Índice

<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Introdução à problemática</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. Processos avançados de oxidação</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2.1. Ozonização simples</b> .....	<b>4</b>
<b>1.2.2. Ozono assistido com peróxido de hidrogénio</b> .....	<b>4</b>
<b>1.2.3. Ozonização catalítica</b> .....	<b>5</b>
<b>1.2.4. Processo de Fenton</b> .....	<b>5</b>
<b>1.2.5. Ozonização assistida com UV</b> .....	<b>6</b>
<b>1.2.6. Oxidação com peróxido de hidrogénio e UV</b> .....	<b>6</b>
<b>1.2.7. Ozonização assistida com peróxido de hidrogénio e UV</b> .....	<b>7</b>
<b>1.2.8. Fotocatálise</b> .....	<b>7</b>
<b>1.2.9. Cavitação hidrodinâmica</b> .....	<b>7</b>
<b>1.2.10. Feixe de elétrons de alta energia</b> .....	<b>8</b>
<b>1.2.11. Oxidação húmida</b> .....	<b>8</b>
<b>1.2.12. Oxidação em água supercrítica</b> .....	<b>8</b>
<b>1.2.13. Oxidação catalítica húmida</b> .....	<b>9</b>
<b>1.3. Características da água que afetam a eficiência do tratamento</b> .....	<b>9</b>
<b>1.4. Objetivo</b> .....	<b>10</b>
<b>1.5. Compostos orgânicos abordados</b> .....	<b>11</b>
<b>1.5.1. Ácido oxálico</b> .....	<b>11</b>
<b>1.5.2. Fenol</b> .....	<b>11</b>
<b>1.6. Catalisadores utilizados</b> .....	<b>12</b>
<b>1.7. Estado da arte</b> .....	<b>13</b>
<b>1.7.1. Aplicações industriais</b> .....	<b>15</b>
<b>2. Metodologia</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1. Reator descontínuo (batch)</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2. Reator contínuo</b> .....	<b>18</b>
<b>2.3. Cromatografia líquida de alta eficiência</b> .....	<b>20</b>
<b>2.4. Determinação do carbono orgânico total (TOC)</b> .....	<b>23</b>
<b>3. Resultados e Discussão</b> .....	<b>24</b>
<b>3.1. Caracterização dos catalisadores</b> .....	<b>24</b>

<b>3.2. Oxidação catalítica húmida do ácido oxálico em reator descontínuo.....</b>	<b>25</b>
<b>3.3. Oxidação catalítica húmida do ácido oxálico em reator contínuo .....</b>	<b>28</b>
<b>3.4. Oxidação catalítica húmida do fenol em reator descontínuo .....</b>	<b>29</b>
<b>3.5. Oxidação catalítica húmida do fenol em reator contínuo .....</b>	<b>34</b>
<b>4. Conclusão.....</b>	<b>43</b>
<b>5. Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>44</b>
<b>6. Referências bibliográficas.....</b>	<b>45</b>

## Índice de figuras

Figura 1- Representação de um MWCNT .....	12
Figura 2- Esquema do reator para a operação em descontínuo .....	17
Figura 3- Esquema do reator para a operação em contínuo. ....	19
Figura 4- Curva de calibração do ácido oxálico: concentração vs. área do pico obtida por HPLC.....	21
Figura 5- Curva de calibração do fenol: concentração vs. área do pico obtida por HPLC. ....	21
Figura 6- Curva de calibração da hidroquinona: concentração vs. área do pico obtida por HPLC. ....	22
Figura 7- Curva de calibração da benzoquinona: concentração vs. área do pico obtida por HPLC.....	22
Figura 8- Variação da concentração normalizada de ácido oxálico com o tempo, em três experiências semelhantes realizadas em descontínuo e sem catalisador.....	26
Figura 9-Variação da concentração normalizada de ácido oxálico com o tempo nas reações em descontínuo com e sem catalisador.....	27
Figura 10-Variação da concentração normalizada de ácido oxálico com o tempo nas reações em contínuo. ....	28
Figura 11- Variação da concentração normalizada de fenol com o tempo nas reações em descontínuo a 160 °C .....	30
Figura 12- Remoção do TOC nas reações em descontínuo a 160 °C no fim dos 120 minutos de reação .....	31
Figura 13- Variação da concentração de fenol com o tempo nas reações em descontínuo a diferentes temperaturas.....	33
Figura 14- Variação da concentração normalizada de fenol com o tempo nas reações em contínuo com CNT-O .....	34
Figura 15- Remoção do TOC nas reações em contínuo a com o catalisador CNT-O....	35
Figura 16-Variação da concentração normalizada de fenol com o tempo nas reações em contínuo com CNT-MB.....	36
Figura 17- Remoção do TOC nas reações em contínuo a com o catalisador CNT-MB.	37
Figura 18- Variação da concentração normalizada de fenol com o tempo nas reações em contínuo com CNT-MB-M.....	38

Figura 19- Remoção do TOC nas reações em contínuo a com o catalisador CNT-MB-M.  
 ..... 39

Figura 20- Remoção de fenol, depois de estabilizada, para os vários catalisadores e  
 várias condições de operação. .... 40

Figura 21- Variação da concentração normalizada de fenol com o tempo na reação em  
 contínuo com o catalisador CNT-MB-M e 72 horas de duração ..... 41

## Índice de tabelas

Tabela 1- Estudos sobre o processo de CWO em contínuo..... 15

Tabela 2- Caracterização textural e química das amostras de nanotubos de carbono  
 originais e modificados..... 25

Tabela 3- Condições de operação utilizadas nas reações de CWO do ácido oxálico em  
 descontínuo..... 25

Tabela 4-Condições de operação utilizadas nas reações CWO do ácido oxálico em  
 contínuo. .... 28

Tabela 5- Condições de operação utilizadas nas reações CWO do fenol em descontínuo.  
 ..... 29

Tabela 6- Variação da pressão parcial de oxigénio com a temperatura. .... 33

Tabela 7-Condições de operação utilizadas nas reações CWO do fenol em contínuo... 34

## Glossário de termos

<b>Acrônimo</b>	<b>Português</b>	<b>Inglês</b>
AOP	Processos Avançados de oxidação	Advanced Oxidation Processes
WO	Oxidação Húmida	Wet Oxidation
CWO	Oxidação Catalítica Húmida	Catalytic Wet Oxidation
SCWO	Oxidação em Água Supercrítica	Supercritical Water Oxidation
TOC	Carbono Orgânico Total	Total Organic Carbon
COD	Carência Química de Oxigênio	Chemical Oxygen Demand
BOD	Carência Bioquímica de Oxigênio	Biochemical Oxygen Demand
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla	Multi Wall Carbon Nanotubes
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	High Performance Liquid Chromatography
TPD	Dessorção a Temperatura Programada	Temperature Programmed Desorption
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

## Enquadramento e Apresentação do projeto

O trabalho desenvolvido nesta dissertação enquadra-se no projeto europeu FREECATS - *Doped carbon nanostructures as metal-free catalysts* (GA nº 280658 – FP7). Este projeto tem como objetivo o desenvolvimento de novos catalisadores livres de metais, de forma a substituir os catalisadores tradicionais (com base em metais nobres) em transformações catalíticas de importância estratégica. Estes novos catalisadores serão aplicados em processos específicos, que tradicionalmente utilizam materiais metálicos preciosos. A aplicação dos novos materiais vai eliminar o uso de metais do grupo de platina e de outros elementos raros, diminuindo a sua procura [1].

Este projeto é coordenado pela *Norwegian University of Science and Technology* (NTNU) e apresenta vários parceiros, sendo eles: *Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Cientificas* (CSIC), *Universidade do Porto* (UP), *Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS), *Consiglio Nazionale delle Ricerche* (CNR), *University of Warwick*, *SICAT*, *Prototech* e *Advanced Environmental Technologies* (Adventech) [1].

Nesta dissertação são testados diferentes catalisadores livres de metais, de forma a apurar a sua capacidade catalítica para a remoção de compostos orgânicos (especificamente, o ácido oxálico e o fenol) existentes em vários tipos de efluentes líquidos. A aplicação destes catalisadores é testada em ensaios descontínuos e contínuos.

# 1. Introdução

## 1.1. Introdução à problemática

A água é um dos recursos naturais mais preciosos que existe no nosso planeta uma vez que é necessária para a sobrevivência dos seres humanos, animais e plantas. Nós dependemos dos recursos aquáticos para o fornecimento de água para o consumo humano, para a irrigação de culturas agrícolas e para os processos das atividades industriais [2]. Devido a esta grande importância, o desenvolvimento humano concentrou-se perto dos recursos aquáticos disponíveis. Assim as áreas mais densamente povoadas estão localizadas perto das costas dos oceanos, dos rios e lagos [2, 3]. Durante o seu uso, a água fica contaminada com várias substâncias, sendo que, na altura da sua devolução ao meio ambiente estas substâncias vão poluir os recursos hídricos [3]. Esta deterioração da qualidade dos recursos aquáticos tem fortes impactos na existência humana [2]. Devido às relações complexas entre os fatores antropogénicos e naturais dos problemas de poluição da água, a resolução destes problemas requer a integração de conhecimento de várias áreas, incluindo aspetos físicos, químicos, biológicos, socioeconómicos e tecnológicos [2].

Atualmente, com o aumento da população e com o crescimento industrial, aproximadamente metade da água potável acessível está a ser apropriada para usos humanos, o que indica um elevado nível de exploração e de contaminação dos recursos aquáticos existentes [2, 4]. Grandes quantidades de efluentes líquidos são produzidas por atividades industriais (petroquímicas, químicas, farmacêuticas, agro-alimentares entre outras) [3] ou atividades domésticas que têm de ser corretamente tratados antes de serem devolvidos ao ambiente aquático [4]. No entanto, de um ponto de vista global, o tratamento dos efluentes não é ambientalmente positivo se forem utilizadas tecnologias que consumam grandes quantidades de energia [5]. Assim, a gestão sustentável dos recursos hídricos vai ser um dos aspetos críticos a ser abordado nas próximas décadas [5]. A presença, cada vez em maior quantidade, de poluentes orgânicos altamente recalcitrantes e bio-tóxicos torna inviáveis as alternativas tradicionais de tratamento, como a separação física e o tratamento biológico [4]. Ao mesmo tempo, os limites de emissão dos efluentes com componentes tóxicos e potencialmente perigosos são cada vez mais rigorosos, tornando-se difíceis de cumprir com as tecnologias atuais [4]. Conceitos de tecnologias verdes e processos sustentáveis estão a ganhar grande

importância a nível global. Assim, a implementação de novas estratégias de produção tem vindo a surgir, lentamente, no ambiente industrial competitivo [4]. Ao mesmo tempo, soluções mais eficientes e económicas para o tratamento de efluentes, evitando o consumo de grandes quantidades de energia, são imperativas para a reutilização da água de processo e para a produção de efluentes não poluentes [4]. Para fazer face a este aumento na emissão de poluentes bio-tóxicos e recalcitrantes, têm sido desenvolvidos métodos alternativos para a remediação de efluentes, sendo os mais importantes a adsorção em carvão ativado, a incineração térmica e a oxidação química em fase líquida [5].

A adsorção em carvão ativado é muito eficiente para uma larga gama de poluentes orgânicos. O carvão ativado adsorve uma parte significativa dos poluentes, mas não os destrói. É necessária uma estratégia adequada para a eliminação ou regeneração do carvão ativado depois de utilizado aumentando, significativamente, o custo de operação deste método [5, 6]. A adsorção pode ser realizada em sistema descontínuo ou em contínuo utilizando, normalmente, adsorventes na forma de pó [7].

A incineração é outra tecnologia bem estabelecida para o tratamento de efluentes com compostos orgânicos tóxicos em grandes concentrações. Os compostos orgânicos são queimados à pressão atmosférica mas a elevadas temperaturas, entre os 1000 °C e os 1700 °C [7, 8]. Assim, a incineração consegue uma destruição quase total dos poluentes. No entanto os custos energéticos são muito elevados, uma vez que é necessária uma carga de matéria orgânica acima de 300 mg/L e um caudal de entrada no forno relativamente baixo, de forma a garantir uma combustão auto sustentada [7]. Esta tecnologia tem ainda o problema de emitir alguns produtos tóxicos, como dioxinas e furanos, para o ar [9].

Os métodos de oxidação química em fase líquida são promissores para o tratamento de efluentes, destruindo os compostos orgânicos enquanto estes estão dissolvidos na fase líquida [7]. A oxidação é definida como a transferência de um ou mais elétrons de um dador de elétrons (reductor) para um aceitador (oxidante) que tem uma maior afinidade para os elétrons. Estas transferências de elétrons resultam em transformações químicas do oxidante e do reductor produzindo, por vezes, espécies químicas com um número ímpar de elétrons de valência. Estas espécies, denominadas radicais, tendem a ser instáveis e por isso muito reativas. Quando uma oxidação produz radicais, é comum que se realizem oxidações adicionais entre os radicais oxidantes e os restantes reagentes até serem formados produtos termodinamicamente estáveis

(geralmente, dióxido de carbono e água) [10]. A oxidação química baseia-se na formação de radicais livres, geralmente radicais hidroxilo ( $OH^\bullet$ ) [11], extremamente reativos, em quantidade suficiente para oxidar a matéria orgânica presente no efluente a tratar [12]. A ação do radical hidroxilo pode seguir dois caminhos dependendo da natureza do composto orgânico a degradar. O radical hidroxilo pode retirar um átomo de hidrogénio, a compostos como alcanos e álcoois, ou pode juntar-se ao contaminante, como no caso de compostos aromáticos. A extração do átomo de hidrogénio para iniciar a cadeia de oxidação pode ser, genericamente representada pelas seguintes equações [12]:



Os processos de oxidação química em fase líquida mais utilizados são os chamados processos avançados de oxidação (AOP). Estes processos são geralmente caracterizados por gerarem radicais livres muito reativos, como os radicais  $OH^\bullet$  [13] e utilizarem temperaturas e pressões próximas das condições atmosféricas [12]. Esta definição faz com que muitos autores não considerem o processo de oxidação húmida (*Wet Oxidation* - WO) como um AOP [14-18], já que o mecanismo de reação não é ainda consensual e as temperaturas e pressões utilizadas neste processo são elevadas [19], tipicamente de 200-325 °C e 20-210 bar na ausência de catalisador. No entanto a maioria dos autores [20, 21] não fazem esta separação, considerando o processo de WO como um AOP.

## 1.2. Processos avançados de oxidação

Abordando esta temática em mais pormenor, existem vários tipos de AOP, entre eles [10, 12]:

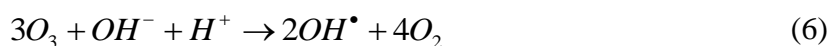
- Ozonização simples;
- Ozonização assistida com peróxido de hidrogénio ( $O_3 / H_2O_2$ );
- Ozonização catalítica ( $O_3 / CAT$ );

- Processo de Fenton ( $H_2O_2 / Fe^{2+}$ );
- Ozonização assistida com UV ( $O_3 / UV$ );
- Oxidação com peróxido de hidrogénio e UV ( $H_2O_2 / UV$ );
- Ozonização assistida com peróxido de Hidrogénio e UV ( $O_3 / UV / H_2O_2$ );
- Fotocatálise ( $UV / TiO_2$ );
- Cavitação hidrodinâmica;
- Feixe de eletrões de alta energia (E-beam).

De seguida é apresentado um pequeno resumo sobre cada um dos processos, incluindo alguns exemplos de aplicação. Como foi dito anteriormente, o processo de WO é tipicamente considerado como AOP. Este processo será também abordado, bem como os seus derivados, sendo eles, oxidação em água supercrítica (*supercritical water oxidation* - SCWO) e oxidação catalítica húmida (*catalytic wet oxidation* - CWO) [7].

### 1.2.1. Ozonização simples

À medida que o pH aumenta a velocidade de decomposição do ozono na água também aumenta. A oxidação das espécies orgânicas pode ocorrer devido a uma combinação de reações com o ozono molecular (predominantes a pH ácido) e reações com o radical hidroxilo (predominantes a pH alcalino). A pH elevado, a reação entre iões hidroxilo e ozono leva à formação do radical aniónico super-óxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) e o radical hidroperoxilo ( $O_2H^{\bullet}$ ). Pela reação entre o ozono e o radical aniónico super-óxido, forma-se o radical aniónico  $O_3^{\bullet-}$  que se decompõem imediatamente no radical  $OH^{\bullet}$ . Em suma, três moléculas de ozono produzem 2 radicais  $\cdot OH$  [12, 22]:



### 1.2.2. Ozono assistido com peróxido de hidrogénio

A adição de peróxido de hidrogénio ao ozono pode iniciar o ciclo de decomposição deste, formando radicais hidroxilo [22]:



O peróxido de hidrogénio acelera a decomposição do ozono e aumenta a concentração de radicais  $OH^\bullet$ . Este método apresenta uma eficiência de oxidação superior à oxidação direta com ozono [23].

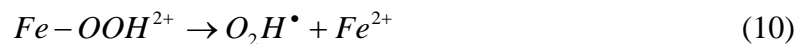
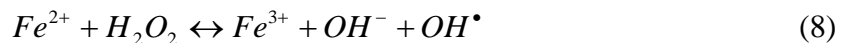
### 1.2.3. Ozonização catalítica

Outro método de acelerar as reações de ozonização é a adição de um catalisador homogéneo ou heterogéneo. Vários óxidos metálicos e iões metálicos foram estudados, e, por vezes, verificou-se uma melhoria significativa na decomposição do composto alvo, apesar de na maioria dos casos não se compreender na totalidade o mecanismo [12].

Volk *et al.* [24] compararam a eficiência de degradação do ácido fúlvico por três sistemas diferentes: ozonização simples, ozonização com peróxido de hidrogénio e ozonização catalítica (utilizando  $TiO_2$  como catalisador). Os resultados mostram que a adição de peróxido de hidrogénio ou do catalisador foi benéfica para a degradação do poluente, aumentando a mineralização do carbono orgânico dissolvido de 15% (no caso de ozonização simples) para 18% com a adição do peróxido de hidrogénio, ou para 24%, com a adição do catalisador.

### 1.2.4. Processo de Fenton

A constante de reação do  $Fe^{2+}$  com o peróxido de hidrogénio é elevada, sendo que o Fe (II) oxida a Fe (III), rapidamente, na presença de peróxido de hidrogénio em excesso gerando radicais  $OH^\bullet$ . Em excesso, o peróxido de hidrogénio é decomposto pelo Fe (III), transformando o Fe (III) em Fe (II), fechando o ciclo de formação de radicais. Este processo pode ser observado pelas seguintes equações [12]:



O Processo de Fenton é atrativo para o tratamento de efluentes porque o ferro é abundante e em baixas concentrações não é considerado tóxico, assim como o peróxido de hidrogénio é relativamente fácil de manusear e ambientalmente benigno [12].

No entanto, apesar do elevado poder de oxidação do processo clássico de Fenton, utilizando  $Fe^{2+}$  solúvel, existem algumas limitações, tais como a rápida precipitação de

$Fe(OH)_3$ , que origina uma quantidade significativa de lamas e que simultaneamente limita a reação, sendo necessário manter um pH baixo, para evitar esta precipitação. Para evitar estas contrapartidas, têm-se desenvolvido catalisadores sólidos como alternativa à utilização de  $Fe^{2+}$  solúvel [25, 26]. Contudo, é difícil encontrar catalisadores heterogéneos preparados à base de ferro onde espécies de ferro não lixiviem do sólido para o líquido.

### 1.2.5. Ozonização assistida com UV

Outra forma de aumentar a oxidação obtida por ozonização é a adição de radiação ultravioleta (UV). O ozono absorve radiação ultravioleta a 254 nm produzindo  $H_2O_2$  como intermediário, que se decompõe em  $OH^\bullet$  [12]:



As lâmpadas de baixa pressão de mercúrio geram a maioria da sua energia ultravioleta neste comprimento de onda [27, 28]. Compostos fenólicos são facilmente oxidados com ozono, no entanto, a sua mineralização a  $CO_2$  e  $H_2O$  não é, geralmente, conseguida. O sistema de ozonização com ultravioleta consegue atingir esse nível de mineralização [12].

### 1.2.6. Oxidação com peróxido de hidrogénio e UV

A formação de radicais hidroxilo através do processo implementado de peróxido de hidrogénio com ultravioleta pode seguir dois caminhos. A fotólise direta do peróxido de hidrogénio [12]:



Ou a fotólise do  $HO_2^-$ , que em equilíbrio ácido-base com o  $H_2O_2$ , absorve radiação ultravioleta com comprimento de onda de 254 nm, formando por esta via os radicais  $OH^\bullet$  [12]:



Por exemplo, este processo foi utilizado com sucesso para o tratamento de um efluente, onde se conseguiu a eliminação completa do antibiótico chloramphenicol [29].

### 1.2.7. Ozonização assistida com peróxido de hidrogénio e UV

A adição de peróxido de hidrogénio ao processo  $O_3/UV$  acelera a decomposição do ozono, aumentando a produção de radicais  $OH^\bullet$ . Assim, quando se pretende degradar um composto poluente que absorve pouca radiação UV, uma alternativa é adicionar peróxido de hidrogénio e diminuir a radiação UV [12].

Lucas *et al.* [30] testaram a eficiência de vários tipos de ozonização como tratamento de um efluente da produção de vinho. Chegaram à conclusão que, em termos de redução do carbono orgânico total (TOC) e da carência química de oxigénio (COD), a eficiência dos vários tratamentos seguia a seguinte ordem:  $O_3/UV/H_2O_2 > O_3/UV > O_3$ .

### 1.2.8 Fotocatálise

A fotocatálise baseia-se na excitação de um semicondutor sólido, normalmente dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), pela absorção de radiação eletromagnética, geralmente no espectro UV. A radiação faz com que os eletrões na banda de valência do semicondutor se excitam e transitem para as bandas de condução, formando pares eletrão-lacuna nas partículas do semicondutor [31]. Estas lacunas possuem um elevado poder de oxidação e por isso conseguem oxidar praticamente qualquer composto [12]. Lin *et al.* [32] estudaram a degradação de corantes por oxidação fotocatalítica. Os resultados obtidos mostraram que a oxidação fotocatalítica é eficiente para a degradação dos corantes laranja de metilo e rodamina B.

### 1.2.9. Cavitação hidrodinâmica

O processo de cavitação baseia-se na formação de micro-bolhas. Estas bolhas implodem violentamente quando chegam ao seu tamanho crítico e geram altas temperaturas e radicais reativos. A remoção dos compostos orgânicos ocorre por decomposição térmica na interface bolha-água e por reação com os radicais formados. A oxidação por cavitação pode ser melhorada pela adição de peróxido de hidrogénio ou ozono [10].

Bagal *et al.* [33] estudaram a degradação de 2,4-dinitrofenol por cavitação hidrodinâmica. O estudo concluiu que este composto pode ser degradado eficientemente por cavitação hidrodinâmica. Concluiu ainda que este processo pode ser melhorado pela adição de peróxido de hidrogénio.

### 1.2.10. Feixe de elétrons de alta energia

Os elétrons de alta energia reagem com as moléculas da água produzindo produtos intermediários como, radicais hidroxilo, elétrons hidratados [34] e átomos de hidrogénio que vão reagir com a matéria orgânica [10]. O feixe de elétrons pode induzir, não só reações de oxidação, mas também de redução, o que pode ser vantajoso, no caso de o contaminante poder ser removido por ambos os processos [35].

Kwon *et al.* [35] estudaram a remoção de iopromida de um rio contaminado por este processo. O estudo concluiu que este composto foi eficientemente removido pelo processo E-beam, sendo possível remover 90% do composto. O estudo refere ainda que é aumentada a eficiência de remoção quando se adiciona peróxido de hidrogénio, e que este processo pode ser utilizado para o tratamento de águas que apresentem espécies que reagem com os radicais  $OH^{\bullet}$ , como a alcalinidade.

### 1.2.11. Oxidação húmida

Estes processos utilizam pressões e temperaturas elevadas. A elevada pressão aumenta a solubilidade do oxigénio na água, tornando-o mais acessível para a reação, enquanto que as altas temperaturas aumentam a velocidade de reação [7]. Assim, geralmente, o processo ocorre entre 20 e 210 bar e entre 200 e 325 °C, apresentando um tempo de residência entre os 10 e os 90 minutos [19]. A principal desvantagem deste processo é o elevado custo de investimento, devido às condições de operação severas (temperatura e pressão elevada) que ocorrem num ambiente hostil (os compostos oxigenados formados são muito corrosivos), sendo necessário, que o material utilizado seja resistente a estas condições [7].

Suárez-Ojeda *et al.* [36] estudaram a degradação de compostos fenólicos através de WO. Foram obtidas as seguintes reduções de COD: 24%, 10% e 19% para o fenol, o o-cresol e o 2-clorofenol, respetivamente, à temperatura de 265 °C e com uma pressão parcial de oxigénio de 9 bar.

### 1.2.12. Oxidação em água supercrítica

Este processo baseia-se na utilização de pressões e temperaturas que permitem atingir condições supercríticas da água. O processo utiliza temperaturas entre os 370 e os 570 °C e pressões entre os 220 e os 270 bar [19]. Em condições supercríticas os compostos orgânicos são completamente dissolvidos na água e os sais inorgânicos

tornam-se insolúveis. Este processo apresenta eficiências de remoção superiores a 99%, no entanto os custos de operação são muito elevados (2 a 4 vezes superiores ao processo de WO), sendo que apenas deve ser utilizado para eliminar poluentes muito tóxicos ou refratários [7].

### **1.2.13. Oxidação catalítica húmida**

Devido às condições severas aplicadas no processo de WO, tem-se tentado desenvolver técnicas com condições de operação menos severas de forma a minimizar os custos envolvidos. Uma alternativa é utilizar um catalisador, e neste caso o processo é conhecido com oxidação catalítica húmida (*catalytic wet oxidation – CWO*, ou *catalytic wet air oxidation – CWAO* quando se utiliza ar em vez de oxigénio puro). Catalisadores homogéneos e heterogéneos podem ser utilizados, os quais permitem a degradação dos compostos em condições menos severas. Neste caso a temperatura geralmente utilizada encontra-se entre os 130 e os 250 °C e a pressão total entre os 20 e os 50 bar [19]. A principal vantagem deste processo é a diminuição dos custos de operação, no entanto também apresenta desvantagens como a recuperação do catalisador, no caso de se utilizar um catalisador homogéneo, ou a desativação do catalisador por lixiviação da fase ativa, ou por *fouling*, caso se utilize um catalisador heterogéneo [7, 20, 21]. A lixiviação da fase ativa provoca ainda a contaminação do efluente com o metal usado [11, 37]. Quando é utilizado um catalisador heterogéneo num reator em leito fixo é ainda observável uma queda de pressão dentro do reator. Esta queda de pressão está relacionada com o tamanho das partículas do catalisador, sendo que diminui quando se aumenta o tamanho das partículas. No entanto a velocidade de reação diminui com o aumento do tamanho das partículas devido a limitações na difusão do oxigénio interparticular e diminuição da área superficial do catalisador [7].

## **1.3. Características da água que afetam a eficiência do tratamento**

Para a aplicação destes métodos é necessário ter em conta vários parâmetros da água que podem afetar a eficiência do tratamento.

A alcalinidade da água é um dos parâmetros que pode afetar a eficiência dos processos de oxidação. O radical hidroxilo é não-seletivo e por isso pode reagir na presença de compostos orgânicos e inorgânicos que não sejam o contaminante alvo. Tanto o carbonato como o bicarbonato reagem com o radical hidroxilo, formando

radicais de carbonato que vão reagir com outros compostos orgânicos ou inorgânicos presentes, a velocidades muito menores que o radical hidroxilo [10, 38].

Tal como a alcalinidade, a presença de compostos orgânicos, vai diminuir a eficiência de oxidação do composto alvo, pois vão reagir com o radical hidroxilo impedindo-o de ser utilizado na oxidação do composto a eliminar [10] [38].

Nitratos e nitritos podem também influenciar alguns dos processos avançados de oxidação. Alguns dos processos, apresentados anteriormente, utilizam a radiação ultra violeta para a formação dos radicais hidroxilo. Uma vez que os nitratos e nitritos absorvem a radiação UV a formação de radicais hidroxilo vai diminuir, reduzindo a eficiência da oxidação [10]. A reação dos fosfatos e sulfatos com o  $OH^{\bullet}$  é extremamente lenta e por isso pode ser, geralmente, desprezada [39]. No entanto, foi observado uma diminuição significativa na velocidade de degradação de contaminantes orgânicos com concentrações superiores a 100 mg/L, na presença de sulfatos para sistemas utilizando  $TiO_2$  como catalisador [10] [40].

A presença de ferro (II), cobre (I) e manganês (II) em combinação com compostos orgânicos macromoleculares e radicais hidroxilo pode levar à formação de complexos orgânicos de ferro ou cobre, ou à oxidação do manganês para permanganato. Com a utilização dos radicais  $OH^{\bullet}$  diminui a eficiência do tratamento [39].

Em sistemas que utilizem a radiação ultra violeta, a turvação vai diminuir a eficiência do tratamento, pois a turvação vai diminuir a penetração da radiação no efluente a tratar [10].

#### 1.4. Objetivo

Pretende-se, com este trabalho, avaliar a degradação do ácido oxálico e do fenol através do processo de oxidação húmida, com e sem catalisador, utilizando o processo de operação descontínuo (batch) e contínuo. São testados diferentes catalisadores e comparados os resultados de modo a se poder avaliar a sua eficiência na remoção dos compostos orgânicos atrás referidos. Assim, pretende-se estudar a degradação destes compostos orgânicos pelo processo de CWO com as condições de operação implementadas, bem como, selecionar qual o catalisador que apresenta uma maior atividade e estabilidade catalítica. São ainda realizados estudos de biodegradabilidade ao efluente tratado pelo melhor catalisador de modo a se descobrir se este processo poderia ser aplicado como pré-tratamento antes de um processo biológico.

## 1.5. Compostos orgânicos abordados

O ácido oxálico e o fenol foram escolhidos como poluentes modelos, uma vez que o ácido oxálico é um ácido carboxílico de cadeia curta, refratário, que se forma como produto final em alguns processos de oxidação avançada, enquanto que o fenol é uma molécula mais complexa, usualmente usada como espécie de referência para avaliar a eficiência dos processos de oxidação avançada, que é comumente encontrada em efluentes industriais [41].

### 1.5.1. Ácido oxálico

O ácido oxálico é um composto químico com a fórmula  $H_2C_2O_4$  sendo melhor descrito pela fórmula  $HOOC-COOH$ . É um ácido orgânico relativamente forte, sendo cerca de 3000 vezes mais forte que o ácido acético. O anião oxalato ( $C_2O_4^{2-}$ ), melhor representado por  $((COO)_2^{2-})$  é um agente redutor, bem como um ligante químico. Muitos íons metálicos formam precipitados insolúveis com o oxalato, sendo um exemplo o oxalato de cálcio que é o principal constituinte dos cálculos renais (popularmente conhecidos como pedras nos rins). O ácido oxálico é utilizado como produto de limpeza dos radiadores dos automóveis e metais em geral, como agente purificador, e é utilizado por várias indústrias como a têxtil e a das tintas. O ácido oxálico e os seus sais são ainda utilizados como reagentes em análises químicas [3]. A procura mundial do ácido oxálico, em 2010, encontrava-se perto das 250 mil toneladas [3].

Como já foi referido, o ácido oxálico apresenta efeitos na saúde humana sendo que a exposição aguda provoca irritação no estômago, diminuição nos níveis de cálcio, afeta o sistema nervoso e provoca problemas nos rins. O ácido oxálico é ainda corrosivo para os olhos e a pele, e pode danificar as vias respiratórias se inalado [42].

### 1.5.2. Fenol

O fenol é um composto orgânico aromático com a fórmula  $C_6H_5OH$ . No seu estado puro o fenol existe na forma de um sólido branco ou transparente [43, 44]. O fenol é combustível, evapora mais lentamente que a água e é moderadamente solúvel nesta [43]. Para a sua comercialização, este sólido é misturado com água e vendido como um produto líquido. Atualmente o maior uso do fenol é para a produção de

resinas fenólicas que são usadas em várias indústrias, como por exemplo, a indústria automóvel, de construção, de eletrodomésticos entre outras. O fenol também é utilizado na produção de fibras sintéticas como o nylon [43]. É ainda usado como desinfetante em produtos de limpeza doméstica e em produtos de consumo como elixires bucais [45]. Em 2010, a produção mundial de fenol foi de aproximadamente 7,3 milhões de toneladas [46].

Após ser emitido, o fenol pode ser encontrado no ar, na água e no solo, sendo a inalação de ar contendo fenol o principal modo de exposição a este composto, seguido pela ingestão de água por ele contaminada [45]. A inalação de fenol pode provocar problemas cardiovasculares, o contacto dérmico pode provocar graves problemas na pele, e a sua ingestão pode provocar sérios problemas gastrointestinais e até a morte. Estima-se que a dose letal mínima por via oral é de aproximadamente 70 mg/kg para adultos [45].

## 1.6. Catalisadores utilizados

Os catalisadores utilizados neste trabalho são nanotubos de carbono com parede múltipla (*multi wall carbon nanotubes* - MWCNT), com ou sem tratamento prévio. São utilizados estes catalisadores, uma vez que já foi demonstrado que MWCNT sem qualquer metal impregnado podem apresentar uma elevada atividade catalítica no processo de CWO para a oxidação de compostos orgânicos em águas[47].



Os MWCNT são um conjunto de cilindros concêntricos constituídos por folhas de grafeno, apresentando um diâmetro entre 1,4 a 100 nm [48], sendo comum a formação de aglomerados [49]. A descoberta dos MWCNT é geralmente atribuída ao cientista Japonês, Sumio Iijima, que em 1991 publicou a primeira imagem de microscopia eletrônica de transmissão de “microtubos helicoidais de grafite” [50]

Figura 1- Representação de um MWCNT [51]

Os MWCNT apresentam uma área superficial relativamente elevada e a sua textura mesoporosa diminui as limitações de transferência de massa. Apresentam ainda uma elevada estabilidade térmica e resistência a meios ácidos e alcalinos, podendo ser utilizados em reações com condições severas de operação [52]. Estes materiais podem

ainda ser tratados, por exemplo, adicionando diferentes grupos funcionais, com o objetivo de melhorar a sua eficiência.

## 1.7. Estado da arte

Vários estudos têm sido realizados de modo a identificar quais as melhores condições de operação, quais os melhores catalisadores, os tipos de contaminantes possíveis de tratar e os subprodutos formados.

Por exemplo, Diaz *et al.* [53] estudaram o processo de CWAO do fenol em contínuo utilizando um catalisador de 2 wt.% de platina num suporte de nanofibras de carbono, e ar como fonte de oxigénio para degradar um efluente com uma concentração de 1 g/L de fenol (i.e. 1000 ppm). Neste estudo partiu-se de uma situação base, utilizando uma temperatura de 160 °C, uma pressão de 20 bar, um caudal de ar de 300 mL/min e um caudal de líquido de 0,50 mL/min. Foi obtida uma remoção de fenol de 1,3 % quando não foi utilizado o catalisador, de 10% quando apenas se utilizou o suporte de carbono, e superior a 90% quando se utilizou o catalisador de platina. Foram também estudados vários parâmetros de operação, como a temperatura, a pressão, os caudais de líquido e gás, e a massa de catalisador. O estudo concluiu que o aumento da temperatura não modificava a conversão de fenol, no entanto aumentava a conversão do carbono orgânico total (TOC). Os autores referem que o aumento da temperatura favorece a transferência de massa facilitando a mineralização. Verificaram também que o aumento da pressão de 10 para 20 bar aumentou significativamente a conversão de fenol e de TOC. Este fenómeno pode ser explicado pelo incremento da solubilidade do oxigénio na água com o aumento da pressão. No entanto, quando a pressão foi aumentada para os 30 bar, o incremento na degradação do composto foi desprezável. Relativamente à influência do caudal de líquido, os autores referem que a eficiência é superior para caudais mais baixos, como seria de esperar, pois permitem um maior tempo de contacto entre o oxigénio e o efluente. Quanto ao caudal de ar, neste estudo foram aplicados três valores distintos, 150, 300 e 400 mL/min. Os autores verificaram que o aumento do caudal de 150 para 300 mL/min melhorou a eficiência da degradação do fenol, mas que o mesmo não aconteceu quando o caudal de ar foi novamente aumentado para 400 mL/min. É também descrita a influência da carga de catalisador utilizada, sendo que foi obtida uma maior mineralização do fenol quando foi utilizada uma maior carga de catalisador. O estudo concluiu ainda que este catalisador apresenta

elevada estabilidade, tendo apenas existido um ligeiro decréscimo da atividade do catalisador entre as várias utilizações. A cinética da reação seguiu um modelo de primeira ordem, onde a velocidade da reação é diretamente proporcional à área de catalisador em contacto com o composto orgânico a degradar.

Chen *et al.* [54] estudaram a utilização do processo de CWAO em contínuo como pré-tratamento de um efluente da indústria de carbonização, composto principalmente por fenol ( $\approx 80\%$ ). Os autores utilizaram carvão ativado como catalisador (previamente tratado para obter grupos funcionais de azoto), uma temperatura entre os 140 e os 160 °C, uma pressão parcial de oxigénio entre os 2 e os 10 bar, um caudal de efluente de 1 mL/min e um caudal de ar de 50 mL/min. Inicialmente verificou-se uma rápida remoção da carência química de oxigénio (COD), atingindo os 85 %, que foi atribuída à adsorção dos compostos no carvão ativado. De seguida a remoção de COD vai diminuindo lentamente tornando-se estável, perto dos 25% de remoção, após 40 horas de ensaio. O estudo refere que o aumento da temperatura e da pressão parcial de oxigénio provocaram uma maior remoção de COD, nestas condições. O estudo concluiu que o processo de CWAO consegue aumentar a biodegradabilidade do efluente uma vez que a relação BOD/COD aumentou de 0,29 (antes do tratamento) para valores superiores a 0,50.

Larruy *et al.* [55] estudaram a degradação de uma solução de fenol através do processo de CWO em contínuo utilizando carvão ativado como catalisador. Neste estudo foram utilizados 7,5 g de carvão ativado, uma temperatura entre 140 e 160 °C, uma pressão parcial de oxigénio entre 1 e 9 bar, um caudal de ar de 150 mL/min e uma concentração de fenol entre 1 e 10 g/L (1000 e 10 000 ppm). Os ensaios realizados apresentaram uma duração entre 140 e 240 h de modo a poder ser avaliada a desativação do catalisador. Neste estudo foram ainda realizados ensaios com passagem descendente de líquido e gás (*downflow*) e passagem ascendente (*upflow*) de forma a comparar as duas formas de operação. Os autores concluíram que a estabilidade do carvão ativado depende fortemente das condições de operação usadas no processo. Temperaturas e pressões elevadas favorecem a desativação prematura do catalisador, enquanto um aumento na concentração de fenol na solução inicial (possibilitando uma maior adsorção deste no carvão ativado) protege, até certo ponto, a superfície do catalisador, minimizando a sua desativação. O estudo concluiu ainda que a utilização de um sistema com fluxo descendente é preferível para minimizar a desativação do catalisador.

Na Tabela seguinte apresentam-se vários exemplos de estudos realizados sobre a aplicação do processo de CWO em contínuo para a degradação de compostos orgânicos.

**Tabela 1- Estudos sobre o processo de CWO em contínuo.**

Artigo	C.O	Conc. (mmol/L)	Catalisador	M. Cat (g)	T (°C)	P total (Bar)	Q gás (cm <sup>3</sup> /min)	Q liq. (mL/min)
[53]	Fenol	10,6	Nanofibras de carbono com 2wt% platina	0,5 a 2	140 a 180	10 a 30	150 a 400	0,5 a 2
[56]	BPA (Bisphenol A)	0,11	Nanotubos de titanato	0,3	210	29,1	60	1
[55]	Fenol	10,6 a 106,2	Carvão ativado	7,5	140 a 160	5 a 40	150	n.referido
[57]	Fenol	10,6	CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> (1/1)	15 (mL)	140	35	60	0,5
[58]	Ac Acético Ac Fórmico Fenol	33,3 43,4 10,6	Ru/TiO <sub>2</sub>	3,0	55 a 250	10 a 50	100	0,6 a 1,8
[59]	Fenol o-cresol 2-clorofenol	53,1 46,2 38,9	Carvão ativado	7,0	140 a 160	10 a 40	144	1,0

### 1.7.1. Aplicações industriais

Além dos estudos efetuados sobre o processo de CWO, como os apresentados anteriormente, existem já aplicações deste processo a nível industrial. Entre os mais conhecidos encontram-se o processo Nippon Shokubai (NS-LC) e o processo Osaka Gas.[7, 60].

A empresa Nippon Shokubai Kagaku já tinha instalado, em 1996, dez sistemas catalíticos e desenvolvido vários catalisadores heterogêneos [7]. O processo Nippon Shokubai utiliza catalisadores na forma de pellets ou na forma de favos de mel [61]. Os catalisadores aplicados são geralmente constituídos por dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) ou dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), um óxido de um elemento dos lantanídeos, e um metal como, manganês, ferro, cobalto, níquel, tungstênio, cobre, prata, ouro, platina, paládio, ródio, rutênio ou irídio [7, 60]. Este processo é capaz de oxidar compostos refratários, como o ácido acético ou a amónia, permitindo que o efluente tratado seja devolvido ao meio hídrico, ou reutilizado como água industrial [61]. A temperatura de operação varia entre os 160 e os 270 °C, a pressão entre os 9 e os 80 bar e o tempo de residência típico ronda 1 hora. Nestas condições atingem-se conversões superiores a 99% para poluentes como o fenol, formaldeído, ácido acético e glucose. Sem o catalisador a eficiência de remoção estaria entre os 5 e os 50 % [7, 61].

O processo patenteado Osaka Gas utiliza um catalisador heterogêneo, na forma de esferas ou na forma de favos de mel. Esse catalisador é composto por uma base de dióxido de titânio ou de dióxido de zircônio e uma mistura de dois ou mais metais, como o ferro, o cobalto, o níquel, o rutênio, o paládio, a platina, o cobre, o ouro e o tungstênio [7, 61]. As condições de operação como a temperatura, a pressão e o pH inicial dependem da composição do efluente e da eficiência de remoção que se pretende atingir. Por exemplo, no tratamento de um efluente proveniente de um forno de carbonização, foi aplicada uma temperatura de 250 °C e uma pressão de 68,6 bar. Após um tempo de residência de 24 min o COD do efluente diminuiu de 5,87 g/L para 0,01 g/L [61]. Este processo pode ser utilizado para o tratamento de vários efluentes industriais e domésticos, como por exemplo, o efluente resultante de fornos de carbonização [60], efluentes da gaseificação do carvão [60], efluentes com cianeto concentrado [60], efluentes urbanos [7, 60] e efluentes farmacêuticos [7].

## 2. Metodologia

### 2.1. Reator descontínuo (batch)

As experiências em descontínuo foram realizadas num reator agitado de alta pressão (Parr Instrument Company, USA Mod. 4564), com um volume de 160 mL, fabricado em aço inoxidável (SS316). Dentro do reator é colocado um recipiente cilíndrico de vidro, de forma a minimizar problemas de corrosão e evitar uma possível influência do material do reator na reação [62]. O reator é aquecido por uma manta elétrica acoplada a um controlador de temperatura (Parr Instrument Company, USA Mod. PID 4842). A agitação é realizada por um agitador em hélice acionado magneticamente. Os gases são alimentados ao reator por uma linha de alta pressão que os injeta diretamente na fase líquida, próximo do agitador, permitindo uma melhor dispersão do gás, reduzindo as limitações de transferência de massa na interface gás-líquido [62]. O reator apresenta ainda uma linha de saída para recolha de amostras líquidas e uma linha de saída do gás para controlo da pressão.

Na Figura 2 é apresentado o esquema do reator para a operação em descontínuo.

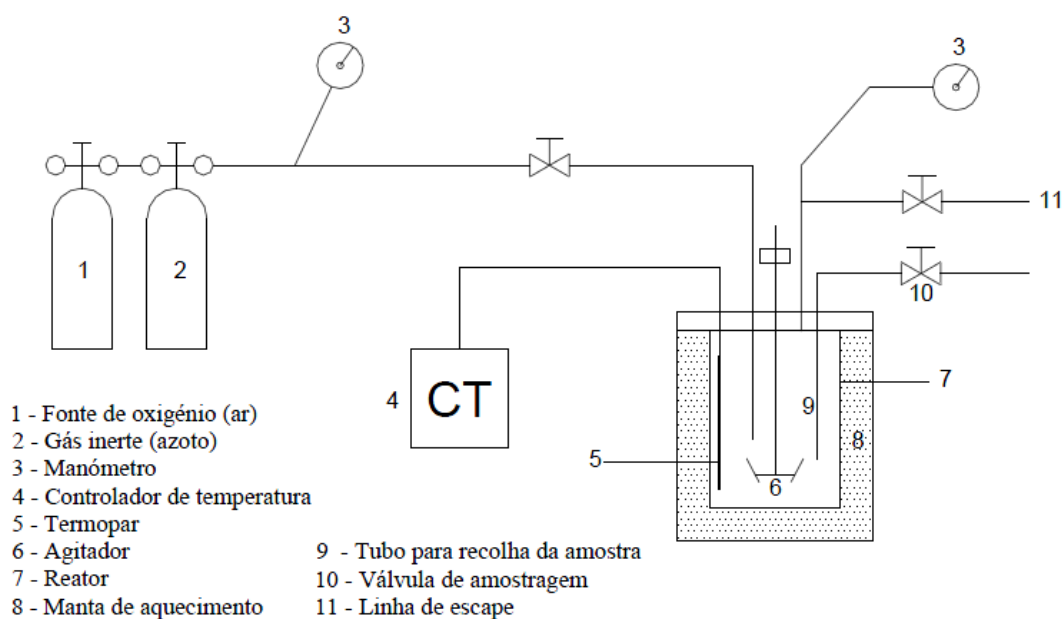


Figura 2- Esquema do reator para a operação em descontínuo.

Para a realização dos ensaios, colocou-se dentro do recipiente de vidro 75 mL da solução a tratar (90 ppm de ácido oxálico ou 75 ppm de fenol) e, nos ensaios onde foi utilizado catalisador, colocou-se 0,2 g deste. De seguida fez-se passar azoto puro pelo reator, durante 5 min, de modo a remover todo o oxigénio existente, pressurizou-se com

5 bar de azoto e aqueceu-se até a temperatura definida em trabalhos anteriores do grupo de investigação (140 °C para o ácido oxálico e 160 °C para o fenol) [41, 47]. Durante o aquecimento foi utilizada uma agitação contínua de 150 rpm, que foi aumentada para 500 rpm quando a temperatura se aproximou da temperatura definida, sendo que esta agitação se manteve durante a etapa de reação. Foi utilizada uma agitação de 500 rpm para assegurar uma adequada transferência de massa do oxigénio para a fase líquida [63, 64].

No caso do ácido oxálico, quando a temperatura pretendida foi atingida depressurizou-se o reator até aos 3 bar e introduziu-se oxigénio puro até se atingir os 8 bar de pressão (i.e. aproximadamente 5 bar de pressão parcial de oxigénio). O momento em que a pressão do reator atinge os 8 bar pela introdução de oxigénio foi considerado o tempo 0 da reação ( $t=0$ ).

Para o fenol, quando se atingiu a temperatura de reação, introduziu-se ar no reator até este se encontrar à pressão de 40 bar (aproximadamente 6 bar de pressão parcial de oxigénio), garantindo uma quantidade suficiente de oxigénio dissolvido para degradar o fenol. Foi recolhida uma amostra líquida antes de se introduzir ar no reator e várias amostras posteriormente à introdução deste.

Em todas as experiências foram retiradas várias amostras durante a etapa de reação de modo a se poder avaliar a evolução da degradação do poluente em causa. No fim da reação o catalisador foi recuperado para possível caracterização.

## 2.2 Reator contínuo

As experiências foram realizadas num reator tubular (20 mL de volume) com fluxo contínuo, inserido num sistema totalmente automatizado e controlado por computador – Microactivity (PID Eng&Tech). O reator está equipado com uma célula de Peltier para realizar a separação gás-líquido, uma bomba Gilson 305, um medidor de CO<sub>2</sub> NOVA e encontra-se dentro da *hot box*, aquecido por uma fornalha. Dentro do reator tubular foi colocado um suporte de lã de vidro e por cima deste, uma mistura do catalisador e de um inerte, (Carborundum) de modo a se obter uma massa total de 2 g (1,8g do inerte e 0,2 g do catalisador).

Na Figura 3 é apresentado o esquema do reator para a operação em contínuo.

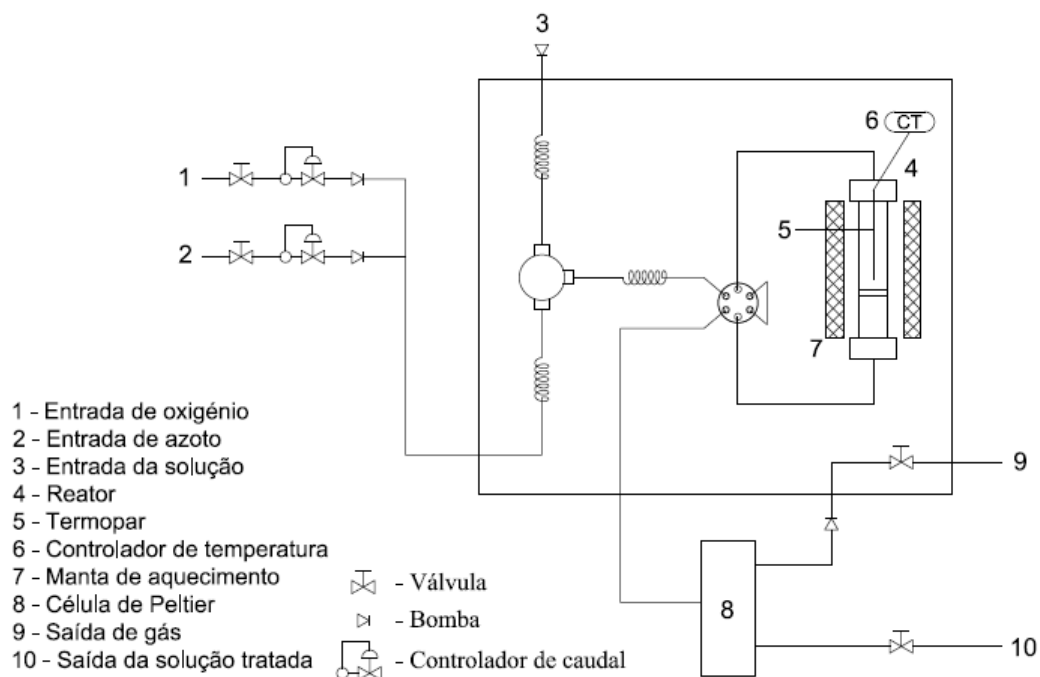


Figura 3- Esquema do reator para a operação em contínuo.

Para o aquecimento do reator até a temperatura pretendida (140 °C para o ácido oxálico e 160 °C para o fenol) foi utilizado um caudal de azoto de 20 cm<sup>3</sup>/min e uma pressão de 5 bar. Quando a temperatura pretendida foi atingida parou-se a entrada de azoto e iniciou-se a entrada de oxigênio puro com um caudal de, aproximadamente, 20 cm<sup>3</sup>/min (o valor é aproximado uma vez que o oxigênio alimentado ao reator era de rede e por vezes não conseguia manter o caudal constante). Aumentou-se a pressão no reator para 7 bar e iniciou-se a entrada do efluente com um caudal de 0,25-0,50 mL/min. Foram retiradas várias amostras líquidas durante esta etapa para se avaliar a evolução da reação e o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Ao mesmo tempo que estas amostras são retiradas fez-se passar o gás de saída do reator no medidor de CO<sub>2</sub> para se poder avaliar a formação deste composto, pois pode indicar a oxidação do composto orgânico a degradar. Depois da etapa de reação terminar, arrefeceu-se o reator, e substituiu-se a entrada de efluente com o composto a degradar pela entrada de água, para se limpar o reator. No fim o catalisador é recolhido para possível caracterização, ou para reutilização em experiencias futuras.

### 2.3. Cromatografia líquida de alta eficiência

As concentrações dos compostos durante as experiências realizadas foram determinadas utilizando um HPLC Hitachi Elite LaChrom equipado com um detetor de arranjo de diodos (L-2450).

O ácido oxálico foi quantificado utilizando como fase estacionária uma coluna Alltech OA-1000 (300 mm x 6,5 mm) à temperatura ambiente. Foi utilizada uma eluição isocrática (neste tipo de eluição a composição da fase móvel permanece inalterada durante toda a análise), sendo esta uma solução de  $H_2SO_4$  (5 mM) com um caudal de 0,50 mL/min. O volume de injeção aplicado foi de 15  $\mu$ L. O tempo de retenção do ácido oxálico foi de 5,8 min e foi utilizado um comprimento de onda de 200 nm para a sua quantificação.

Para a determinação da concentração de fenol foi utilizada como fase estacionária uma coluna Purospher Star RP-18 (250 mm x 4,6 mm) à temperatura ambiente. A fase móvel utilizada foi uma mistura de água e metanol 40/60 (v/v) (eluição isocrática) com um caudal de 0,8 mL/min. O volume de injeção aplicado foi de 50  $\mu$ L. O tempo de retenção do fenol foi de 6,1 min e foi utilizado um comprimento de onda de 270 nm para a sua quantificação.

Para a quantificação dos compostos intermediários da degradação do fenol (hidroquinona e benzoquinona) foi utilizada, novamente, como fase estacionária a coluna Purospher Star RP-18 (250 mm x 4,6 mm) à temperatura ambiente. Neste caso, a fase móvel utilizada foi uma eluição gradiente de metanol e água, com um caudal e volume de injeção igual ao utilizado na determinação da concentração de fenol. O tempo de retenção da hidroquinona e benzoquinona foi de 5,6 e 8,0 min, sendo utilizado um comprimento de onda de 290 e 245 nm, respetivamente.

Para as curvas de calibração foram preparadas soluções padrão de concentração conhecida e analisadas pelo método descrito anteriormente. Assim foram obtidas as seguintes curvas de calibração, para o ácido oxálico, para o fenol, para a hidroquinona e para a benzoquinona, respetivamente.

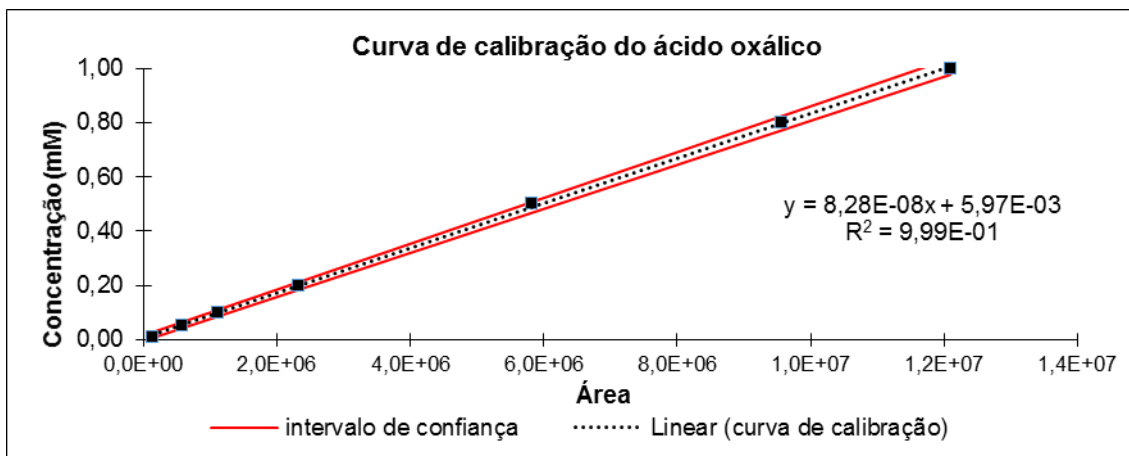


Figura 4- Curva de calibração do ácido oxálico: concentração vs. área do pico obtida por HPLC.

Assim, a equação que relaciona a área medida pelo HPLC e a concentração de ácido oxálico (em mM) é a seguinte:

$$[\text{ácido oxálico}] = 8,28 \times 10^{-8} \times \text{area} + 5,97 \times 10^{-3}$$

Esta curva apresenta um limite de detecção de 0,02 mM e um limite de quantificação de 0,05 mM. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) é bastante elevado ( $>0,995$ ) o que significa que o ajuste da curva aos pontos experimentais é bastante satisfatório.

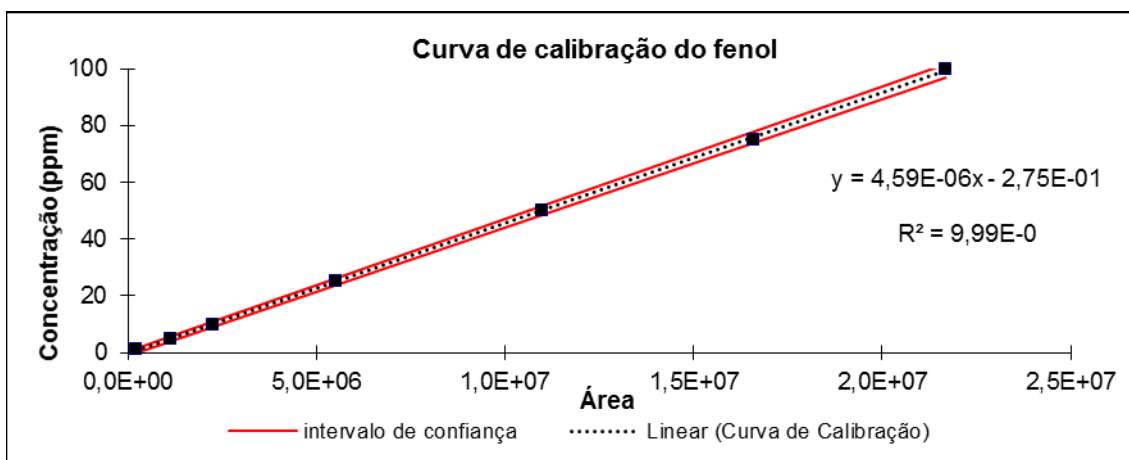


Figura 5- Curva de calibração do fenol: concentração vs. área do pico obtida por HPLC.

A equação que relaciona a área medida pelo HPLC e a concentração de fenol (em ppm) é a seguinte:

$$[\text{fenol}] = 4,59 \times 10^{-6} \times \text{area} - 2,75 \times 10^{-1}$$

Esta curva apresenta um limite de detecção de 0,7 ppm e um limite de quantificação de 2,9 ppm. Novamente, o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) é bastante elevado ( $> 0,995$ ) pelo que se conclui que o ajuste da curva aos pontos experimentais é bastante satisfatório.

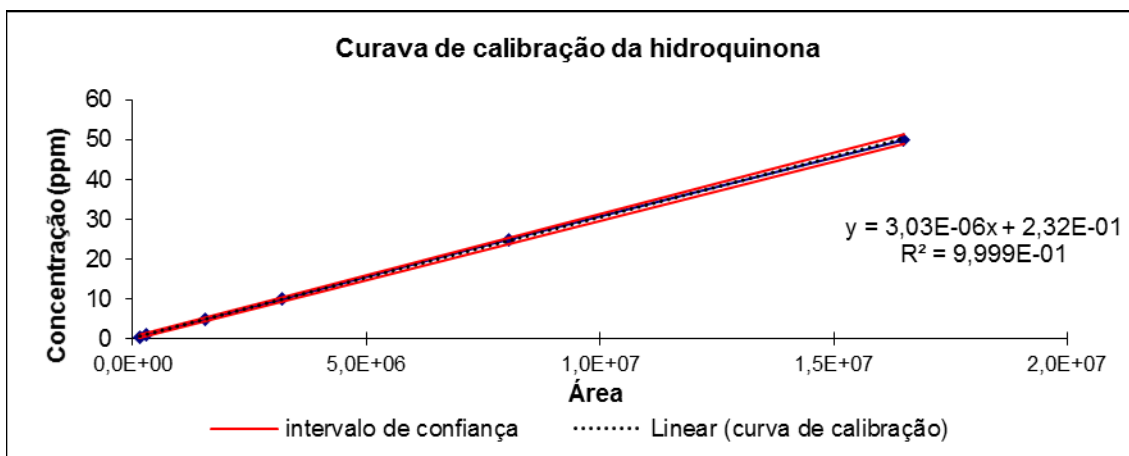


Figura 6- Curva de calibração da hidroquinona: concentração vs. área do pico obtida por HPLC.

A equação que relaciona a área medida pelo HPLC e a concentração de hidroquinona (em ppm) é a seguinte:

$$[\text{hidroquinona}] = 3,03 \times 10^{-6} \times \text{area} + 2,32 \times 10^{-1}$$

Esta curva apresenta um limite de detecção de 0,6 ppm e um limite de quantificação de 1,6 ppm. Mais uma vez, pelo elevado valor do coeficiente de correlação, podemos concluir que o ajuste aos pontos experimentais é satisfatório.

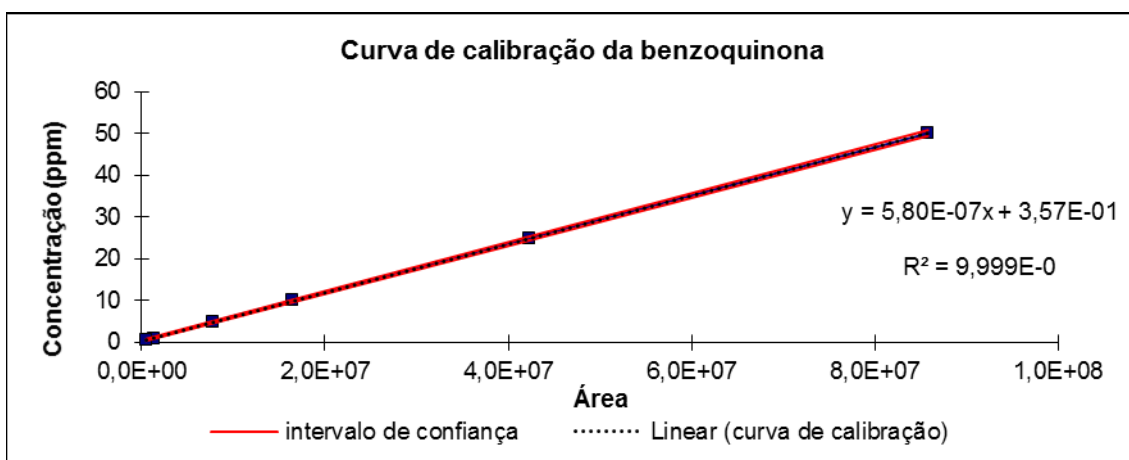


Figura 7- Curva de calibração da benzoquinona: concentração vs. área do pico obtida por HPLC.

A equação que relaciona a área medida pelo HPLC e a concentração de benzoquinona (em ppm) é a seguinte:

$$[\text{benzoquinona}] = 5,80 \times 10^{-7} \times \text{area} + 3,57 \times 10^{-1}$$

Esta curva apresenta um limite de detecção de 0,6 ppm e um limite de quantificação de 1,2 ppm. Mais uma vez, observa-se que o ajuste da curva de calibração aos pontos experimentais foi satisfatório.

## **2.4. Determinação do carbono orgânico total (TOC)**

O carbono orgânico total foi determinado no fim de cada experiência, utilizando um analisador da marca, Shimadzu, modelo TOC-5000A.

### 3. Resultados e Discussão

O presente capítulo encontra-se dividido em cinco subcapítulos onde são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de CWO, realizados em descontínuo e em contínuo com os compostos orgânicos referidos anteriormente.

No primeiro subcapítulo são apresentados os catalisadores utilizados, bem como a sua respetiva caracterização. Nos seguintes subcapítulos descreve-se o estudo do processo de CWO do ácido oxálico e do fenol, compostos refratários existentes em muitos efluentes industriais, abordando inicialmente o seu tratamento em descontínuo e posteriormente o seu tratamento em contínuo.

#### 3.1. Caracterização dos catalisadores

Neste trabalho são testados catalisadores de carbono, mais especificamente, nanotubos de carbono de parede múltipla. São testados três catalisadores diferentes, sendo eles, nanotubos de carbono de parede múltipla originais (CNT-O), nanotubos de carbono de parede múltipla, com tratamento num moinho de bolas (CNT-MB) e nanotubos de carbono de parede múltipla, com tratamento num moinho de bolas, junção de melamina e estabilização por tratamento térmico a 600 °C (CNT-MB-M).

O tratamento num moinho de bolas tem como função uma melhor separação dos nanotubos de carbono que se encontram agrupados (formando *bundles*), podendo ainda quebrar os nanotubos, aumentando assim a área superficial do catalisador. A melamina é utilizada para introduzir grupos ativos de azoto nos nanotubos, de forma a verificar se estes contribuem para aumentar o poder catalítico do catalisador. Neste caso, é utilizado um tratamento térmico a 600 °C para remover a melamina em excesso e para garantir que os grupos azotados, que ficam nos nanotubos, se encontram estáveis.

Os ensaios de caracterização efetuados aos catalisadores, e apresentados na tabela 2, foram realizados pelo Laboratório de Catálise e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Estes ensaios compreenderam uma análise da área superficial ( $S_{BET}$ ), a caracterização da química da superfície por desorção a temperatura programada (TPD - *Temperature Programmed Desorption*) e uma análise da quantidade de azoto nas amostras por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS - *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

Tabela 2- Caracterização textural e química das amostras de nanotubos de carbono originais e modificados.

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	CO (μmol g <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> (μmol g <sup>-1</sup> )	N <sub>XPS</sub> (% m/m)
CNT-O	281	51	27	---
CNT-MB	369	40	14	---
CNT-MB-M	335	338	214	4,76

Pela análise da Tabela 2 é visível que, tal como seria previsto, o tratamento num moinho de bolas aumenta a área superficial, pois tal como foi dito anteriormente, este tratamento separa (ou quebra) os vários nanotubos que podem estar agrupados. É ainda notório, comparando a área superficial dos catalisadores CNT-MB e CNT-MB-M, que a adição de melamina diminui, ligeiramente, a área superficial.

Os resultados obtidos por TPD, expressos pela quantidade de CO e CO<sub>2</sub> libertada durante o aquecimento com uma rampa de temperatura até aproximadamente 1300 K, mostram que os nanotubos praticamente não apresentam grupos funcionais oxigenados, pois para os catalisadores CNT-O e CNT-MB os valores de CO e CO<sub>2</sub> são vestigiais. No entanto, é visível que a incorporação de melamina no catalisador aumenta a quantidade de grupos oxigenados, como mostra o aumento da quantidade de CO e CO<sub>2</sub> libertados. Resultados similares já tinham sido observados em estudos anteriores [41].

A análise por XPS mostra que, como seria de esperar, os catalisadores CNT-O e CNT-MB não apresentam azoto na sua composição. Com a adição da melamina é possível observar um aumento da quantidade de azoto, passando a corresponder a, aproximadamente, 5% da massa do catalisador. A análise por XPS revelou ainda a presença de três funcionalidades de azoto na superfície do catalisador: piridina, pirrol e azoto quaternário.

### 3.2. Oxidação catalítica húmida do ácido oxálico em reator descontínuo

Na Tabela 3 apresentam-se as condições de operação utilizadas nas reações de CWO do ácido oxálico em descontínuo.

Tabela 3- Condições de operação utilizadas nas reações de CWO do ácido oxálico em descontínuo.

Temperatura (°C)	140
Pressão total (bar)	8
Pressão P/O <sub>2</sub> (bar)	5
Concentração (ppm)	90
Gás utilizado	Oxigénio
Massa de catalisador (g)	0,2

Inicialmente, para se averiguar qual o efeito do processo de tratamento na concentração do ácido oxálico, e para se poder quantificar a remoção deste composto quando utilizados os vários catalisadores, foram realizados ensaios sem a utilização de catalisador. Estes ensaios são apresentados na Figura 8.

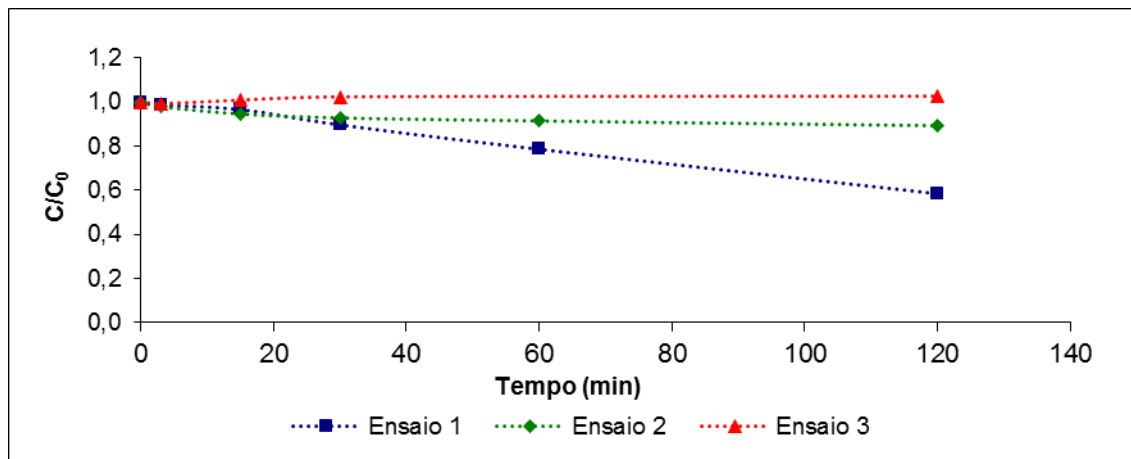


Figura 8- Variação da concentração normalizada de ácido oxálico com o tempo, em três experiências semelhantes realizadas em descontinuo e sem catalisador.

Pela análise da Figura 8 vemos que houve uma variação significativa dos resultados, não existindo reprodutibilidade. Assim, recorreu-se á literatura, onde, R. Rocha *et al.* [41], utilizando condições de operação semelhantes, obtiveram resultados similares ao ensaio 2, pelo que este será utilizado para comparação com os ensaios em que é utilizado um catalisador. Vemos que neste ensaio a degradação do ácido oxálico foi baixa, atingindo os 10% ao fim de 2 horas de reação.

De seguida foram utilizados os catalisadores CNT-O e CNT-MB-M de forma a se avaliar a sua influência na degradação do ácido oxálico. De forma a verificar se na experiência com o catalisador o ácido oxálico é efetivamente degradado, ou se como alternativa este está apenas a ser adsorvido pelo catalisador, foram realizados ensaios onde não foi fornecido oxigénio para evitar a reação de oxidação (utilizando-se azoto em substituição). Estes ensaios são apresentados na Figura 9.

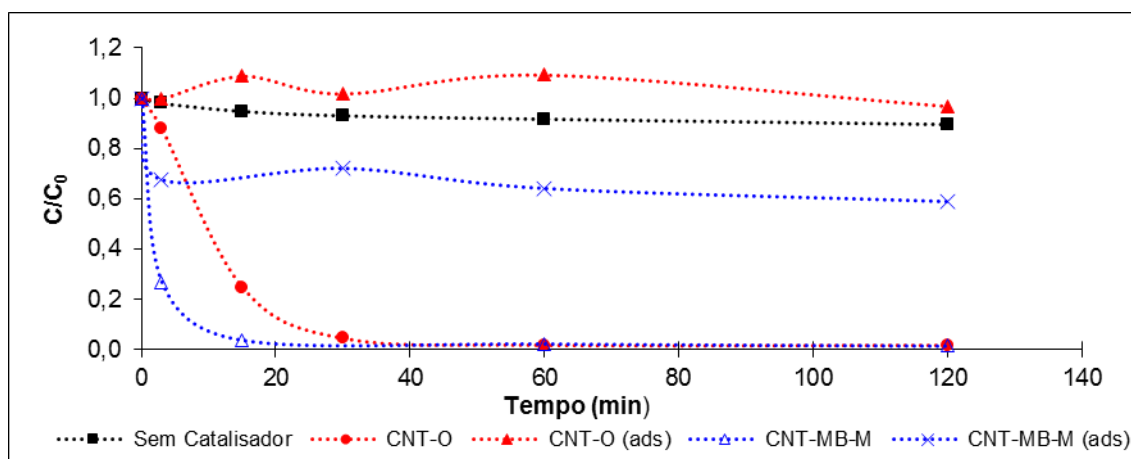


Figura 9-Variação da concentração normalizada de ácido oxálico com o tempo nas reações em descontínuo com e sem catalisador (ads = ensaios de adsorção na ausência de oxigênio).

Pela figura é notório que, nas condições referidas anteriormente, ambos os catalisadores testados reduzem na totalidade a concentração de ácido oxálico. O catalisador que apresentou melhores resultados foi o CNT-MB-M, reduzindo a concentração inicial de ácido oxálico em mais de 95% nos primeiros 15 minutos de reação. Durante o mesmo período, o catalisador CNT-O também apresentou elevada atividade reduzindo a concentração de ácido oxálico em cerca de 75% enquanto que no ensaio sem catalisador esta redução foi de apenas 5%. É então notório que o tratamento num moinho de bolas e a adição de melamina melhoram a eficiência dos nanotubos de carbono quando utilizados como catalisador. Estes resultados sugerem, ainda, que ambos os catalisadores são eficientes na remoção do ácido oxálico, atingindo a completa degradação em 40 minutos de reação. É importante referir o efeito da adsorção nos catalisadores. Pelos ensaios onde não foi introduzido oxigênio observa-se que o efeito da adsorção no catalisador CNT-O é desprezável. No entanto, o mesmo não acontece para o catalisador CNT-MB-M onde a concentração de ácido oxálico é reduzida em 35% nos primeiros 5 minutos, mantendo-se constante a partir deste tempo. Assim, uma das razões para o catalisador CNT-MB-M apresentar uma redução da concentração do ácido oxálico mais rápida do que o catalisador original pode ser o efeito da adsorção e não apenas uma maior atividade catalítica.

Os resultados descritos na literatura para o processo não catalítico de WO do ácido oxálico mostram que este processo não é eficiente, sendo necessárias elevadas temperaturas (acima de 220 °C a 8 bar O<sub>2</sub>) para obter pequenos incrementos na degradação deste poluente (35% de oxidação depois de 30 minutos de reação com uma solução inicial de 500 ppm) [65]. Para o processo de CWO são descritos catalisadores

que permitem conversões médias a elevadas com condições de operação menos severas. Como exemplo pode-se referir o catalisador Pt/carvão ativado com reduções de 30-60% da concentração inicial de ácido oxálico (5000 ppm) em 30 minutos a uma temperatura de operação de 53 °C e à pressão atmosférica [66]. De referir ainda o catalisador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que a uma temperatura de 80 °C permitiu atingir os 90% de oxidação [67].

### 3.3. Oxidação catalítica húmida do ácido oxálico em reator contínuo

Na Tabela 4 apresentam-se as condições de operação utilizadas nas reações de CWO do ácido oxálico em contínuo.

Tabela 4-Condições de operação utilizadas nas reações CWO do ácido oxálico em contínuo.

Temperatura (°C)	140
Pressão total (bar)	5
Pressão P/O <sub>2</sub> (bar)	5
Concentração (ppm)	90
Gás utilizado	Oxigénio
Massa de catalisador (g)	0,2
Caudal gás (cm <sup>3</sup> /min)	± 20
Caudal Líquido (mL/min)	0,50

Tal como nas reações em descontínuo, foram realizados ensaios sem catalisador para se determinar se a degradação está efetivamente a ocorrer devido à presença de catalisador, ou se esta se deve simplesmente às condições de operação utilizadas. Para os ensaios em contínuo foi utilizado o catalisador original (CNT-O) pois, pelos resultados obtidos nas reações em descontínuo, este catalisador apresenta uma capacidade de remoção do ácido oxálico elevada.

Os resultados obtidos encontram-se expressos na Figura 10.

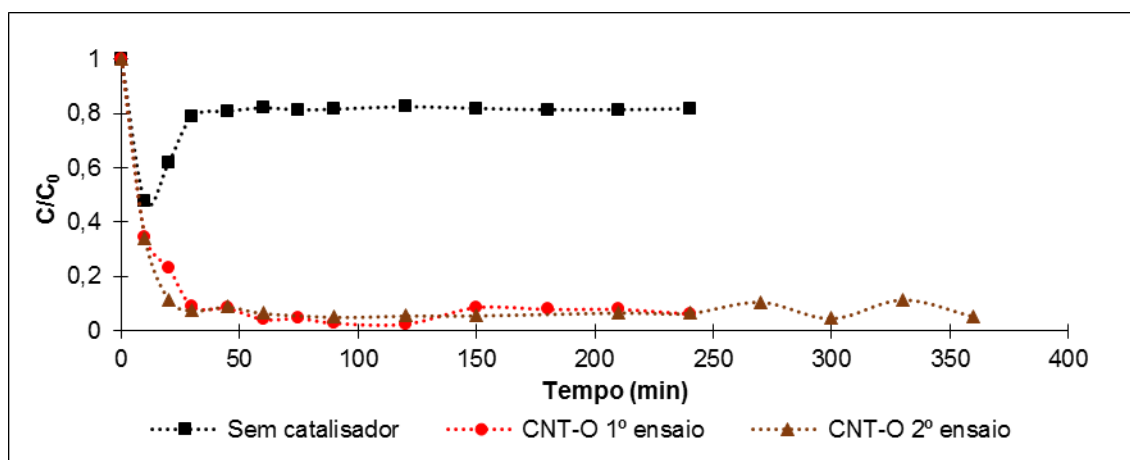


Figura 10-Variação da concentração normalizada de ácido oxálico com o tempo nas reações em contínuo.

Como se pode observar, no ensaio sem catalisador, inicialmente existe uma redução significativa da concentração de ácido oxálico. Este efeito corresponde à fase de arranque onde o sistema ainda não está em estado estacionário e deve-se à água que inicialmente se encontra nas tubagens do sistema, devido à etapa de lavagem após cada ensaio, diluindo a concentração do poluente. Após 30 minutos, a concentração deste composto estabiliza em 82% da concentração inicial. Quando é utilizado o catalisador CNT-O, tal como acontecia nos ensaios em descontínuo, há uma elevada redução da concentração de ácido oxálico após a estabilização do sistema ( $> 90\%$ ). De forma a verificar se o catalisador conseguia manter a sua estabilidade, garantindo uma oxidação superior a 90%, foi realizado um segundo ensaio. Este ensaio obteve resultados similares ao primeiro, não tendo existido desativação do catalisador durante a duração destes dois ensaios (10 horas), e ao mesmo tempo confirmando a reprodutibilidade dos resultados nos ensaios realizados em contínuo. Assim, verifica-se que os nanotubos de carbono de parede múltipla sem tratamento adicional conseguem atingir elevadas remoções deste poluente num tratamento por CWO em contínuo a 140 °C e 5 bar O<sub>2</sub> mostrando que este catalisador é muito ativo para os processos de CWO. No entanto será aconselhável, como trabalho futuro, realizar ensaios de maior duração para se poder averiguar se o catalisador mantém a estabilidade durante um maior período de tempo.

Foram procurados elementos na literatura de forma a complementar e comparar os resultados obtidos, no entanto, não se conseguiu encontrar artigos de CWO utilizando catalisadores de carbono para a degradação do ácido oxálico em contínuo. Este composto não é muito utilizado como poluente modelo no processo de CWO, pois não é comum neste processo ser encontrado como produto de degradação de outros compostos.

### 3.4. Oxidação catalítica húmida do fenol em reator descontínuo

Na Tabela 5 apresentam-se as condições de operação utilizadas nas reações de CWO do fenol em descontínuo.

Tabela 5- Condições de operação utilizadas nas reações CWO do fenol em descontínuo.

Temperatura (°C)	140 a 170
Pressão total (bar)	40
Pressão P/O <sub>2</sub> (bar)	5,6 a 6,5
Concentração (ppm)	90
Gás utilizado	Ar
Massa de catalisador (g)	0,2

Inicialmente os ensaios foram realizados a 160 °C (6,0 bar O<sub>2</sub>). Foram realizados ensaios sem catalisador e com os catalisadores de nanotubos de carbono de parede múltipla (CNT-O, CNT-MB e CNT-MB-M). Mais uma vez foram também realizados ensaios onde não foi fornecido oxigênio à reação, utilizando azoto em substituição do ar, pela razão apresentada anteriormente. Os resultados obtidos para estes ensaios podem ser visualizados na Figura 11.

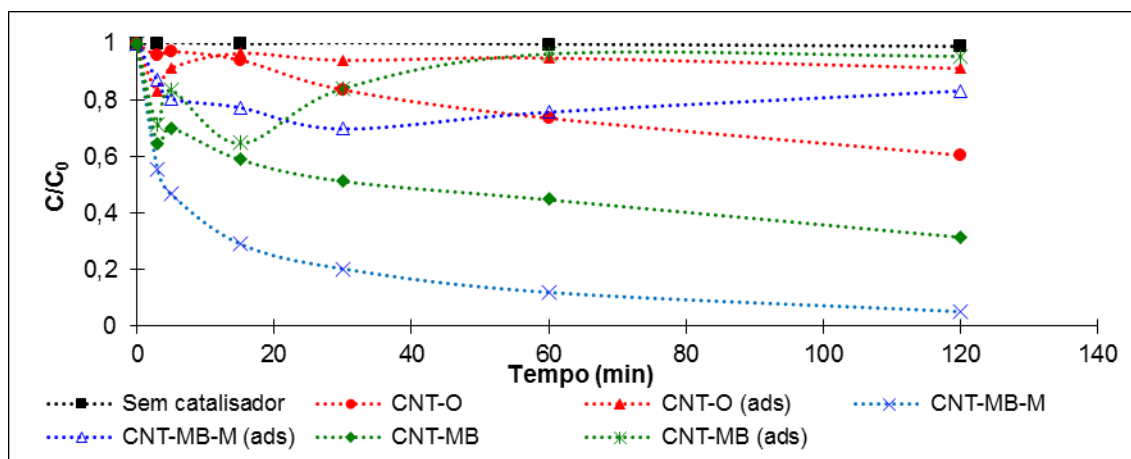


Figura 11- Variação da concentração normalizada de fenol com o tempo nas reações em descontinuo a 160 °C (ads = ensaios de adsorção na ausência de oxigênio).

O ensaio sem catalisador torna evidente que o processo não catalítico, nas condições de operação presentes, não consegue remover o fenol mantendo-se a concentração inicial ao longo de todo o ensaio. Dos catalisadores testados, o que apresentou melhores resultados foi o CNT-MB-M, removendo 80% da concentração inicial de fenol nos primeiros 30 minutos, conseguindo no fim do ensaio (120 min) uma remoção de 95%. O catalisador CNT-MB também apresentou elevada atividade catalítica, removendo 49% da concentração inicial nos primeiros 30 minutos e 68% no fim do ensaio. O catalisador CNT-O apresentou uma atividade mais reduzida, removendo apenas 16% da concentração inicial nos primeiros 30 minutos e 40% no fim do ensaio. Assim, comparando os resultados obtidos com os vários catalisadores, é possível concluir que o tratamento do catalisador num moinho de bolas, aumentando a sua área superficial, e a adição de melamina, adicionando grupos ativos de azoto, é benéfico para a reação de degradação do fenol. Podemos, no entanto ver que a diminuição da concentração deste poluente é muito mais rápida nos primeiros minutos de reação, observando-se posteriormente uma diminuição mais lenta que não pode ser explicada unicamente por se tratar de uma reação de primeira ordem. Esta observação pode ser justificada por: (i) desativação do catalisador - já foi detetada em publicações

prévias, sendo atribuída ao elevado potencial de polimerização do fenol, levando à formação de produtos de condensação e sua subsequente deposição na superfície do catalisador [68, 69]; (ii) adsorção rápida no início do ensaio – a concentração de fenol diminui notoriamente nos instantes iniciais; (iii) modificação das características químicas dos nanotubos de carbono ao longo do processo de CWO, diminuindo, conseqüentemente, a atividade catalítica.

Analisando os ensaios de adsorção, os catalisadores CNT-O e CNT-MB apresentam valores baixos de remoção da concentração no fim do ensaio, sendo eles de 9% e 4% respectivamente. No ensaio de adsorção com o catalisador CNT-MB vemos uma redução acentuada da concentração inicial de fenol nos primeiros 15 minutos, seguido de um aumento da concentração até esta estabilizar, o que pode sugerir que ocorreu uma adsorção do fenol seguida de uma dessorção. O catalisador CNT-MB-M apresenta valores de adsorção superiores aos outros dois catalisadores, diminuindo a concentração inicial de fenol em 17% durante os 120 minutos de reação.

Nestes ensaios foi ainda realizada a análise do carbono orgânico total (TOC), de modo a se verificar a quantidade de fenol que estava a ser mineralizada. Apresentam-se estes resultados na Figura 12.

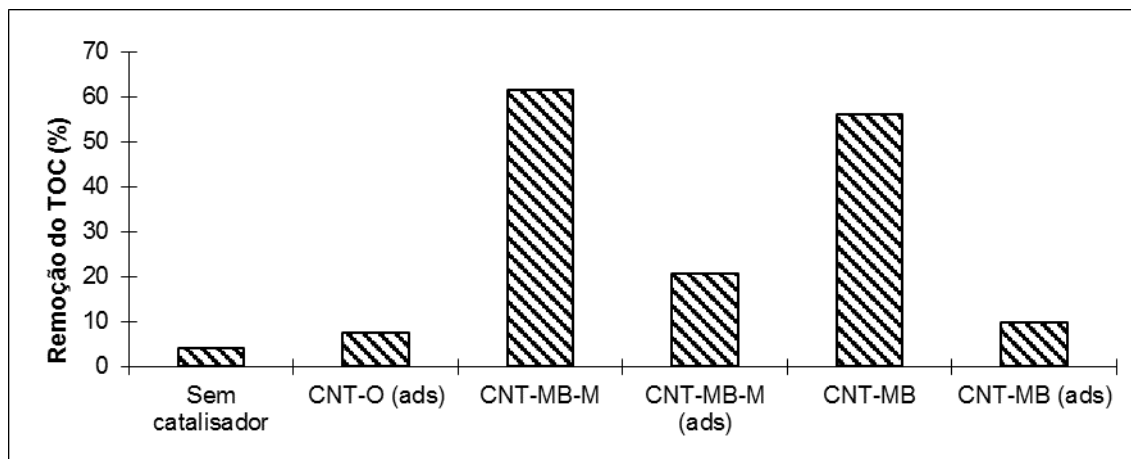


Figura 12- Remoção do TOC nas reações em descontínuo a 160 °C no fim dos 120 minutos de reação (ads= ensaios de adsorção na ausência de oxigênio).

O ensaio com o catalisador CNT-O na presença de oxigênio não é apresentado nesta figura, uma vez que o valor do TOC no fim do ensaio foi muito superior ao inicial (o que não é possível), o que leva a concluir que a amostra analisada foi contaminada e por isso o seu resultado foi desprezado. Mais uma vez, o ensaio sem catalisador foi o que apresentou piores resultados, tendo sido observada uma redução no TOC de apenas 4% durante os 120 minutos de ensaio. Tal como se verificou para a remoção da

concentração inicial de fenol o catalisador que apresentou a maior redução no TOC foi o CNT-MB-M seguido por o CNT-MB, apresentando 61% e 56% de remoção respectivamente. É então visível que nem todo o fenol é mineralizado, pois a remoção de TOC é inferior à remoção da concentração de fenol. No entanto, para o catalisador CNT-MB estas duas remoções são muito próximas (a remoção de fenol foi de 68%), sendo que para este catalisador há uma grande taxa de mineralização.

Quanto aos ensaios de adsorção, as remoções de TOC obtidas foram de 21%, 10% e 8% para os catalisadores CNT-MB-M, CNT-MB e CNT-O respectivamente. Estes valores encontram-se bastante próximos dos valores obtidos para a remoção da concentração de fenol, sendo que as diferenças podem dever-se aos erros dos equipamentos de análise.

Os resultados descritos na literatura para o processo de WO do fenol mostram que é possível degradar este composto na ausência de catalisador se forem utilizadas condições de operação severas. Por exemplo, utilizando uma temperatura de 215 °C e uma pressão parcial de oxigênio de 2 bar foram observadas reduções de apenas 21% e 12% para a concentração de fenol e de TOC respectivamente, contudo, quando a temperatura foi aumentada para 265 °C e a pressão parcial de oxigênio para 9 bar, foram obtidas reduções de 90% e 73% para a concentração de fenol e de TOC respectivamente [36]. Na literatura estão ainda referidos catalisadores de carbono que conseguem degradar totalmente o fenol em condições menos severas às utilizadas no processo de WO. Catalisadores de carbono como nanotubos de carbono com parede múltipla tratados com O<sub>3</sub>, com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou com HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3) foram utilizados, apresentando remoções de 100% da concentração inicial de fenol (1000 ppm) ao fim de 120 min quando utilizada uma temperatura de 155 °C e uma pressão total de 25 bar [47].

De seguida, foram realizados ensaios com o catalisador CNT-MB-M a diferentes temperaturas, de forma a se verificar se existe uma relação entre este parâmetro e a remoção da concentração de fenol ou a remoção de TOC. Os ensaios foram realizados a quatro temperaturas diferentes, mas com a mesma pressão total no reator (40 bar), originando pressões parciais de oxigênio diferentes. Estes dados estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6- Variação da pressão parcial de oxigênio com a temperatura.

T (°C)	P/O <sub>2</sub> (bar)
140	6,5
150	6,3
160	6,0
170	5,6

Os resultados obtidos nestes ensaios são apresentados na Figura 13.

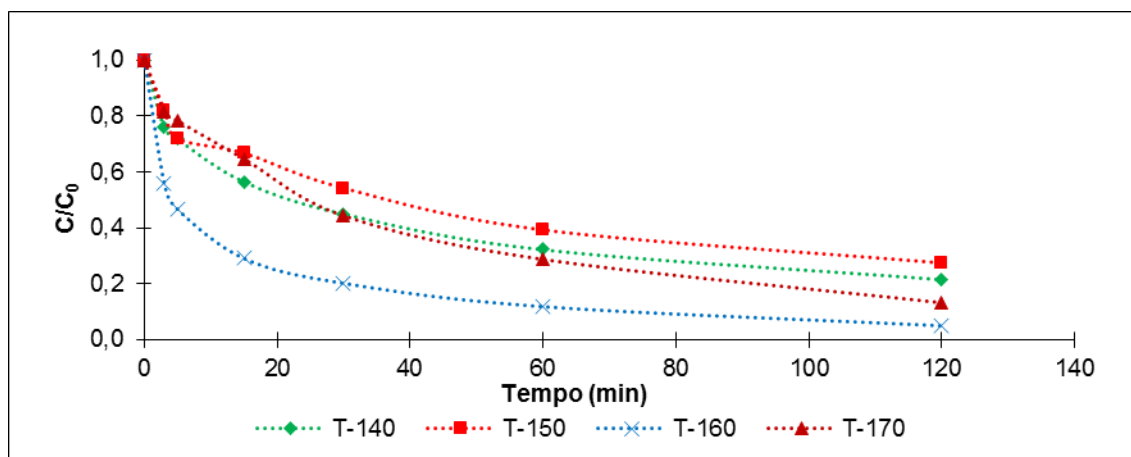


Figura 13- Variação da concentração de fenol com o tempo nas reações em descontínuo a diferentes temperaturas.

A Figura 13 mostra que a remoção de fenol não parece variar diretamente com a temperatura, tendo-se obtido para as temperaturas de 140, 150, 160 e 170 °C remoções de fenol, no fim do ensaio, de 78%, 73%, 95% e 87%, respectivamente, e o mesmo sucedeu para a remoção do TOC, obtendo-se remoções de 32%, 29%, 61% e 45%. Este comportamento pode ocorrer devido à polimerização do fenol originando produtos de reação que se vão depositar na superfície do catalisador mudando as suas características físicas e químicas, alterando a sua estabilidade catalítica [4, 69]. Esta polimerização ocorre a temperaturas mais elevadas, sendo que quando se realizam testes a várias temperaturas é comum utilizar-se temperaturas menores do que as aplicadas neste trabalho. Devido a estas dificuldades não é prática corrente realizar estes testes num reator em descontínuo quando é utilizado o fenol como poluente modelo [69]. Geralmente, testes a diferentes temperaturas são realizados num reator em contínuo, que devido à razão Líquido-Sólido reduzida não apresentam a problemática da formação de produtos que possam afetar a estabilidade do catalisador [68, 69].

### 3.5. Oxidação catalítica húmida do fenol em reator contínuo

Na Tabela 7 apresentam-se as condições de operação utilizadas nas reações de CWO do fenol em contínuo.

Tabela 7-Condições de operação utilizadas nas reações CWO do fenol em contínuo.

Temperatura (°C)	140 a 180
Pressão total (bar)	5 a 6
Pressão P/O <sub>2</sub> (bar)	5 a 6
Concentração (ppm)	75
Gás utilizado	Oxigénio
Massa de catalisador (g)	0,2
Caudal gás (cm <sup>3</sup> /min)	± 20
Caudal Líquido (mL/min)	0,25 a 0,50

Inicialmente foram realizados ensaios sem catalisador para se estabelecer uma situação base para a avaliação da remoção de fenol, proporcionada pelos catalisadores. De seguida foram utilizados os vários catalisadores de carbono apresentados anteriormente. Os resultados obtidos para o catalisador CNT-O são apresentados na Figura 14.

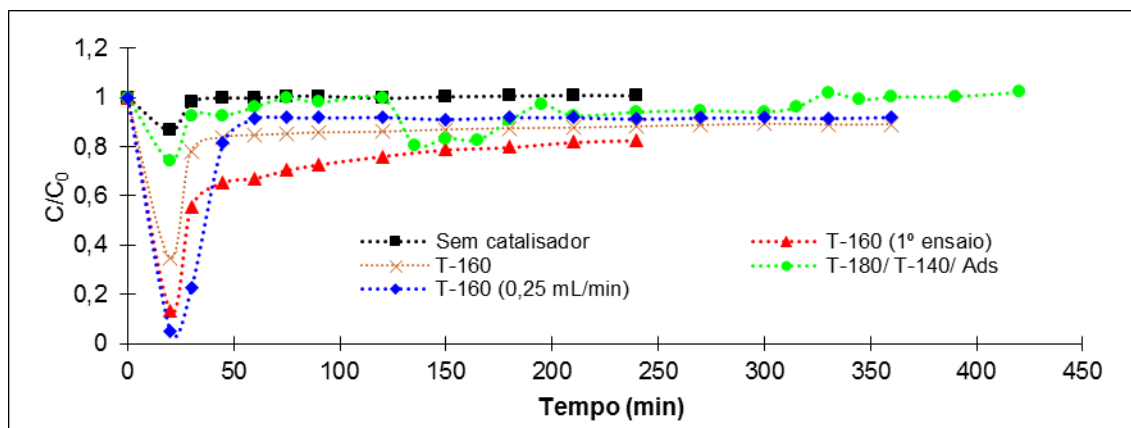


Figura 14- Variação da concentração normalizada de fenol com o tempo nas reações em contínuo com CNT-O, considerando (i) um caudal de líquido de 0,50 mL/min exceto quando indicado 0,25 mL/min; (ii) que a temperatura foi alterada aos 120 min, de 180 para 140 °C, e o gás de O<sub>2</sub> para N<sub>2</sub> aos 300 min no ensaio T-180/T-140/ Ads; (iii) que nos ensaios a 160 e 180 °C a pressão foi de 6 bar, enquanto que nos ensaios a 140 °C a pressão diminuiu para cerca de 5,5 bar; (iv) Ads = ensaios de adsorção na ausência de oxigénio.

Para todos os ensaios, observa-se uma elevada redução da concentração de fenol no início de experiência que, tal como no caso do ácido oxálico, está relacionada com a água que fica dentro das tubagens do reator durante a etapa de lavagem. No ensaio sem catalisador não existe degradação do fenol, mantendo-se a concentração deste constante e igual à inicial, resultados que vão de acordo ao observado nos ensaios em descontínuo.

No primeiro ensaio com o catalisador CNT-O, T-160 (1º ensaio), é visível que a degradação do fenol vai diminuindo com o tempo, existindo uma perda de atividade contínua do catalisador, até ser atingido um estado estacionário com uma degradação de fenol de 11%. Mantendo a temperatura nos 160 °C mas diminuindo o caudal de líquido para metade (i.e. aumentando o tempo de contacto com o catalisador para o dobro) vemos que não há um efeito notório na degradação de fenol, obtendo-se uma degradação de 8%. No ensaio onde se variou a temperatura e o gás utilizado (T-180/T-140/Ads), inicialmente (à temperatura de 180 °C) a remoção de fenol é praticamente inexistente. Quando se começa diminuir a temperatura (120 min) ocorre um aumento da degradação deste composto atingindo um valor máximo de 19%, valor que diminui até se atingir um valor constante de 6% de remoção de fenol a 140 °C. Este aumento da remoção de fenol pode ocorrer devido ao aumento da adsorção com a diminuição da temperatura. Quando o sistema atinge o ponto de equilíbrio, o catalisador já não consegue adsorver mais quantidade do composto orgânico, e portanto, a adsorção pára, voltando a remoção do fenol ao valor real. No ensaio onde se substituiu o oxigénio por azoto (ensaio de adsorção) vemos que, tal como seria de esperar, deixou de existir remoção de fenol, pois a reação necessita de oxigénio para ocorrer. Nos ensaios com o catalisador e oxigénio foram detetados produtos de reação, hidroquinona e benzoquinona, em quantidades vestigiais, abaixo do limite de quantificação.

Para estes ensaios foi ainda analisado do carbono orgânico total (TOC) quando era atingido o estado estacionário. Estes resultados podem ser observados na Figura 15.

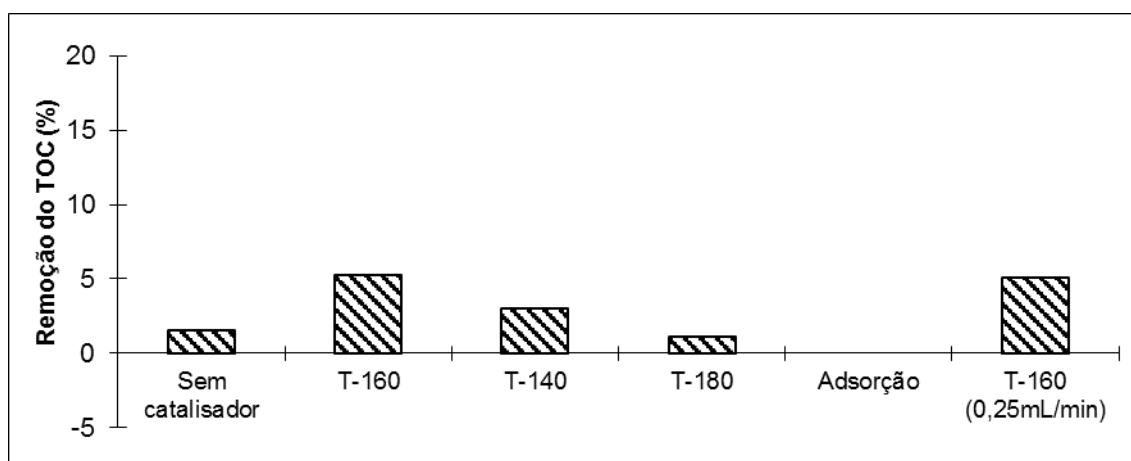


Figura 15- Remoção do TOC nas reações em contínuo a com o catalisador CNT-O.

Tal como acontecia para a remoção de fenol, a redução do TOC foi praticamente inexistente nos ensaios (i) sem catalisador, (ii) com CNT-O a 180 °C e (ii) de adsorção. Os ensaios realizados a 160 °C, com os dois caudais de líquido diferentes, apresentam

remoções do TOC de 5%, i.e. ligeiramente inferiores à remoção do fenol. O ensaio realizado a 140 °C apresentou uma remoção do TOC de 3%. Com estes ensaios vemos que este catalisador não é apropriado para a remoção do fenol em contínuo, resultados que vão de acordo com o observado nas reações em descontínuo.

O catalisador testado de seguida foi o CNT-MB. Os resultados obtidos nestes ensaios são apresentados na Figura 16.

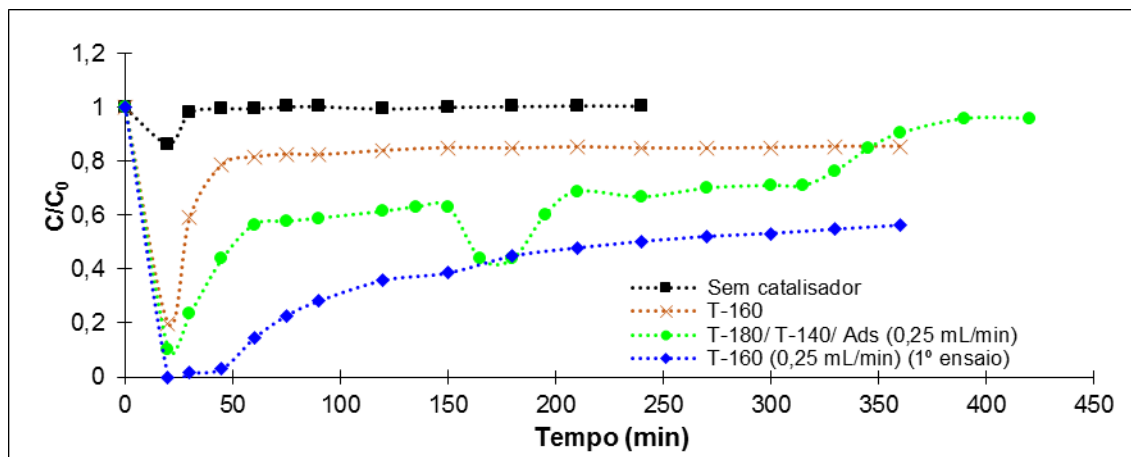


Figura 16-Variação da concentração normalizada de fenol com o tempo nas reações em contínuo com CNT-MB, considerando (i) um caudal de líquido de 0,50 mL/min, exceto quando indicado 0,25 mL/min; (ii) que a temperatura foi alterada aos 120 min, de 180 para 140 °C, e o gás de O<sub>2</sub> para N<sub>2</sub> aos 300 min no ensaio T-180/T-140/Ads; (iii) que nos ensaios a 160 e 180 °C a pressão foi de 6 bar, enquanto que nos ensaios a 140 °C a pressão diminuiu para cerca de 5,5 bar; (iv) Ads = ensaios de adsorção na ausência de oxigénio.

Como acontecia para o catalisador CNT-O, no primeiro ensaio realizado (T-160 a 0,25 mL/min) com o catalisador CNT-MB nota-se uma desativação do catalisador, que parece estabilizar num valor inferior a 40% de remoção de fenol. Quando o ensaio foi realizado à mesma temperatura, mas com um caudal de líquido de 0,50 mL/min é notório que a remoção deste composto é muito inferior, estabilizando nos 15%. Assim, ao contrário do que acontecia com o catalisador CNT-O, o caudal de líquido (e portanto o tempo de contacto com o catalisador) pode ser um fator importante para a eficiência do processo. No entanto esta grande diferença nas remoções dos dois ensaios pode ser devida ao facto de ter sido realizado em primeiro lugar o ensaio com o caudal líquido de 0,25 mL/min, e por isso o catalisador fresco pode ainda não ter sofrido alterações e a desativação parcial que tipicamente se observou no início das experiências. Portanto, seria necessário a realização de um ensaio adicional para conferir este valor.

No ensaio onde foram aplicadas temperaturas diferentes é possível observar que a degradação foi superior à temperatura de 180 °C obtendo-se uma remoção de fenol de 37%, enquanto que para a temperatura de 140 °C obteve-se uma remoção de 29%, existindo também um máximo de remoção entre estas duas temperaturas de 56%.

Quando se substituiu o oxigênio por azoto, a remoção de fenol diminuiu estabilizando nos 4%. Mais uma vez foi observada a formação dos produtos de reação. A hidroquinona apresentou sempre concentrações menores que o limite de quantificação. A concentração de benzoquinona já foi possível quantificar, mas ainda com valores muito reduzidos, sendo o seu máximo de 2,7 ppm na reação a 140 °C.

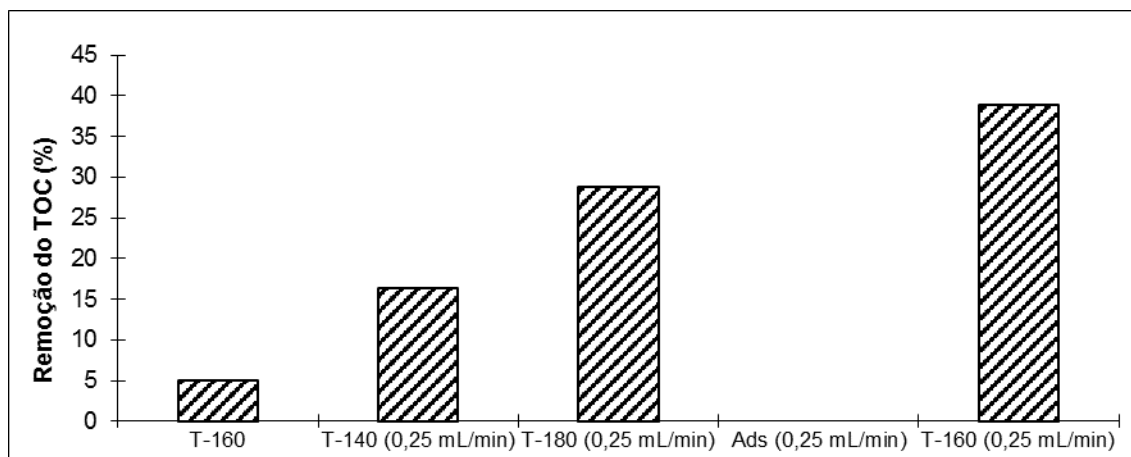


Figura 17- Remoção do TOC nas reações em contínuo a com o catalisador CNT-MB.

Pela Figura 17 é notório que a tendência de remoção de TOC é a mesma que a remoção do fenol, sendo que a maior remoção foi obtida no ensaio a 160 °C e 0,25 mL/min de caudal de líquido, com uma remoção de TOC de 39%, enquanto que o ensaio à mesma temperatura mas com o dobro do caudal apenas atingiu os 5% de remoção. Nos ensaios à temperatura de 180 e 140 °C foram obtidas remoções de TOC de 29% e 16%, respectivamente. No ensaio de adsorção não se observou remoção de TOC.

De seguida foi testado o catalisador CNT-MB-M. Os resultados obtidos para este catalisador são apresentados na Figura 18.

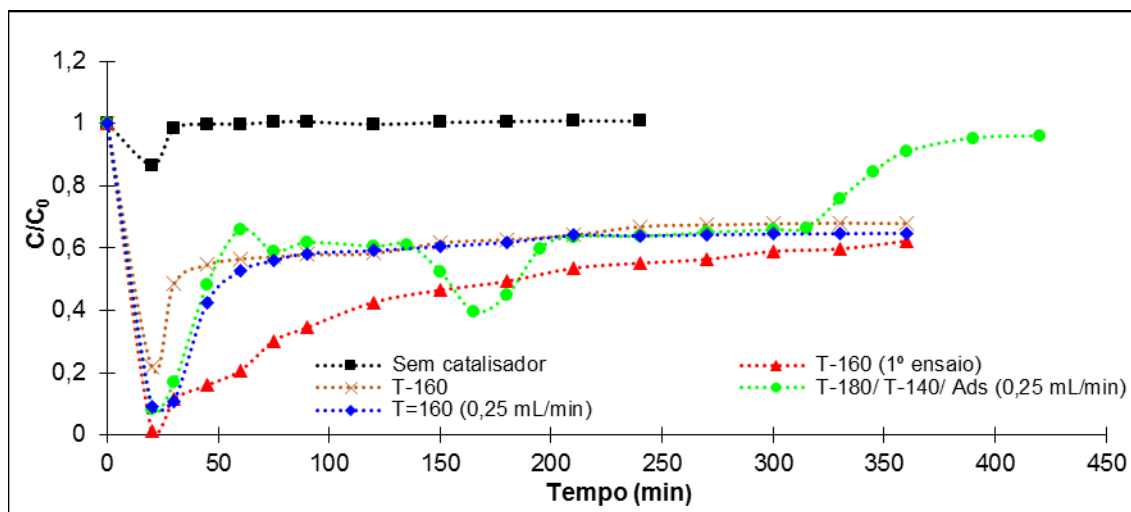


Figura 18- Variação da concentração normalizada de fenol com o tempo nas reações em contínuo com CNT-MB-M, considerando (i) um caudal de líquido de 0,50 mL/min, exceto quando indicado 0,25 mL/min; (ii) que a temperatura foi alterada aos 120 min, de 180 para 140 °C, e o gás de O<sub>2</sub> para N<sub>2</sub> aos 300 min no ensaio T-180/T-140/Ads; (iii) que nos ensaios a 160 e 180 °C a pressão foi de 6 bar, enquanto que nos ensaios a 140 °C a pressão diminuiu para cerca de 5,5 bar; (iv) Ads = ensaios de adsorção na ausência de oxigénio.

Mais uma vez, no primeiro ensaio é visível uma desativação parcial do catalisador. No ensaio a 160 °C e com 0,50 mL/min de caudal de líquido, a remoção da concentração de fenol, depois de se atingir o estado estacionário, foi de 32%. Quando o ensaio é realizado à mesma temperatura mas com metade do caudal de líquido, a remoção obtida é ligeiramente superior, atingindo os 35%. Ao contrário de que foi observado para o catalisador CNT-MB, o caudal de líquido (e portanto o tempo de contacto entre o líquido e o catalisador) não parece ser um fator decisivo para a degradação do fenol. No ensaio onde foram aplicadas as diferentes temperaturas vemos que a degradação de fenol foi superior quando utilizada a temperatura de 180 °C atingindo os 39%. Quando se variou a temperatura para os 140 °C observou-se, inicialmente, um aumento na remoção de fenol, atingindo um máximo de 60%, no entanto, este valor estabilizou nos 34% de remoção. Quando se substituiu o oxigénio por azoto, a remoção de fenol diminuiu rapidamente, até estabilizar nos 4%. Mais uma vez foi observada a formação dos produtos de reação. A hidroquinona apresentou sempre concentrações menores que o limite de quantificação. A concentração de benzoquinona foi, no entanto, possível de quantificar, mas ainda com valores muito reduzidos, sendo o seu máximo de 2,8 ppm nas reações a 140 °C com o caudal de líquido de 0,50 mL/min e a 160 °C com o caudal de líquido de 0,25 mL/min.

Os resultados obtidos para a remoção do TOC são apresentados na Figura 19.

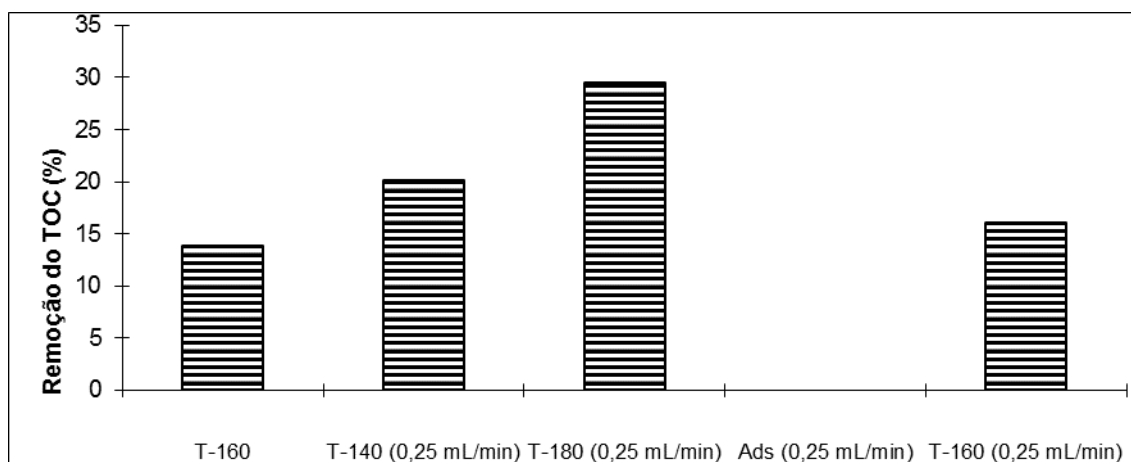


Figura 19- Remoção do TOC nas reações em contínuo a com o catalisador CNT-MB-M.

Analisando a Figura 19 é notório que o ensaio que apresentou a maior remoção de TOC é o ensaio realizado a 180 °C e com um caudal de líquido de 0,25 mL/min, obtendo uma remoção de 29%, seguido pelo ensaio a 140 °C com uma remoção de 20%. Nos ensaios a 160 °C com o caudal de líquido de 0,50 mL/min e de 0,25 mL/min obtiveram-se resultados similares, 14% e 16%, respetivamente. Novamente no ensaio de adsorção não se observou qualquer remoção de TOC.

Assim, o catalisador que apresentou melhores resultados foi o CNT-MB-M com remoções de fenol e de TOC ligeiramente superiores às obtidas pelo catalisador CNT-MB, com exceção do ensaio a 160 °C e com um caudal de líquido de 0,25 mL/min, onde a remoção de TOC foi muito superior com o catalisador CNT-MB. Contudo, como referido anteriormente, isto pode ser devido ao facto de que para este catalisador este foi o primeiro ensaio e por isso o catalisador fresco podia ainda não ter sofrido a desativação observada no início das experiências com catalisadores frescos, apresentando remoções superiores às reais.

De forma a comparar os vários catalisadores, apresenta-se de seguida uma figura com os resultados obtidos para os diferentes catalisadores, para as várias condições testadas e no estado estacionário (exceto no ensaio realizado com o catalisador CNT-MB, a 160 °C e com um caudal de líquido de 0,25 mL/min)

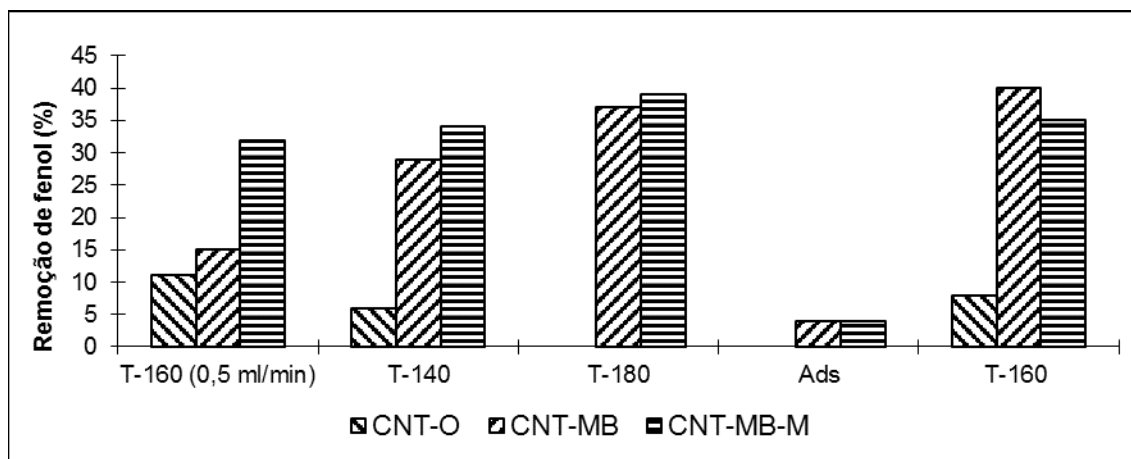


Figura 20- Remoção de fenol, depois de estabilizada, para os vários catalisadores e várias condições de operação, considerando (i) um caudal de líquido de 0,25 mL/min, exceto quando indicado 0,5 mL/min; (ii) que nos ensaios a 160 e 180 °C a pressão foi de 6 bar, enquanto que nos ensaios a 140 °C a pressão diminuiu para cerca de 5,5 bar; (iii) Ads = ensaios de adsorção na ausência de oxigênio.

Com esta figura é possível verificar que o catalisador CNT-MB-M apresenta melhores resultados, para todas as condições de operação, com exceção do ensaio a 160 °C com um caudal líquido de 0,25 mL/min em que o catalisador CNT-MB apresenta uma remoção superior. No entanto, neste ensaio os valores obtidos para o catalisador CNT-MB não estão completamente estabilizados, o que significa que a remoção ainda deveria diminuir até ser atingido o estado estacionário. Com base nos restantes ensaios é de esperar que se a remoção de fenol obtida para este catalisador estivesse estabilizada, esta seria inferior à obtida pelo catalisador CNT-MB-M. De todos os ensaios realizados, o que apresentou a maior remoção de fenol, com resultados estáveis ao longo do tempo, foi o ensaio realizado com o catalisador CNT-MB-M a uma temperatura de 180 °C e um caudal de líquido de 0,25 mL/min, obtendo uma remoção de 39%.

Na literatura é possível encontrar alguns testes de CWO em contínuo para o tratamento de fenol, onde alguns catalisadores obtêm resultados promissores.

Num teste de 72 horas, a 160 °C e 9 bar de pressão parcial de oxigênio, utilizando carvão ativado como catalisador, foram obtidos remoções de fenol próximas dos 100% durante as primeiras 30 horas do ensaio, a partir das quais a remoção diminuiu, estabilizando por volta dos 80% nas últimas horas do ensaio [59]. Outro ensaio similar, utilizando um carvão ativado recomendado para reações de CWAO (AP4-X), a 160 °C e 4 bar de pressão parcial de oxigênio, obteve remoções de fenol entre 100 e 90 % durante as primeiras 48 horas de ensaio [70].

De forma a se poder avaliar a estabilidade do catalisador que obteve os melhores resultados (CNT-MB-M), foi realizado um ensaio de maior duração (72 h). Este ensaio

foi realizado à temperatura de 160 °C, com um caudal líquido de 0,25 mL/min e com um catalisador novo. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 21.

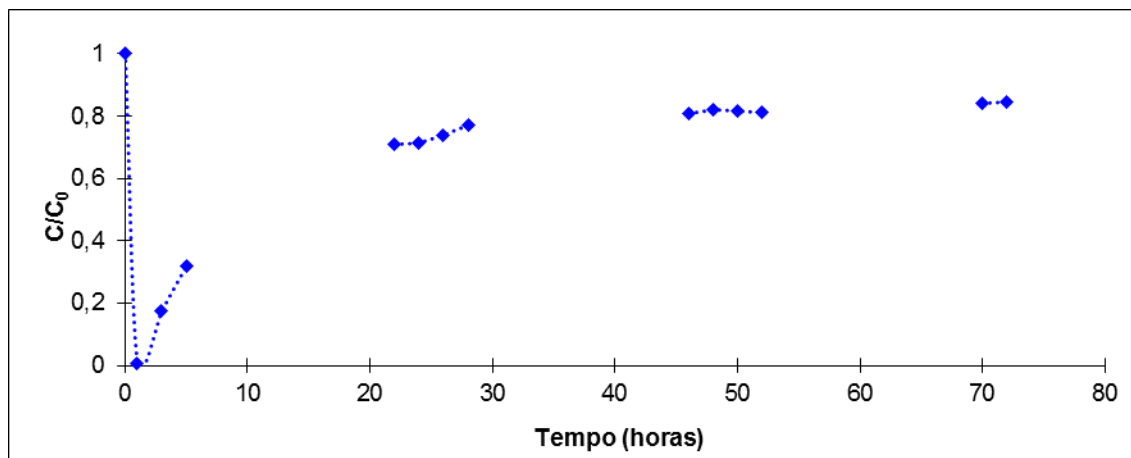


Figura 21- Variação da concentração normalizada de fenol com o tempo na reação em contínuo com o catalisador CNT-MB-M e 72 horas de duração. (Caudal líquido de 0,25 mL/min e 160 °C de temperatura)

Pela Figura 21 é notório que há uma desativação inicial acentuada da atividade catalítica do catalisador. Após 20 horas de ensaio vemos que esta desativação ainda existe, mas muito mais lenta. Perto das 45 horas a remoção de fenol apresenta-se estável, observando-se uma ligeira diminuição na degradação do fenol no fim do ensaio.

Com os resultados obtidos neste ensaio podemos concluir que o catalisador apresenta uma baixa estabilidade para o processo de CWO em contínuo, às condições de operação aplicadas, sendo que no fim do ensaio a remoção de fenol obtida foi de apenas 15%. Seria necessário realizar ensaios adicionais, com diferentes condições de operação, para se poder retirar mais conclusões quanto à possível utilização do catalisador num processo de CWO em contínuo. Um ensaio possível seria a realização de ciclos de tratamento do efluente seguido por regeneração do catalisador.

Neste ensaio foi recolhida, continuamente, uma amostra líquida para se realizar uma análise do BOD e COD, com o objetivo de se poder aferir sobre a biodegradabilidade do efluente depois do tratamento pelo processo de CWO. Esta análise foi realizada no laboratório da empresa Adventech (São João da Madeira). A amostra inicial (antes do processo de CWO) apresentava valores de BOD e COD de 13,4 mg O<sub>2</sub>/L e 224,7 mg O<sub>2</sub>/L, respetivamente. Depois do processo de oxidação, o BOD da amostra aumentou para 15,5 mg O<sub>2</sub>/L enquanto que o COD diminuiu para 147,7 mg O<sub>2</sub>/L. Neste ensaio a degradação de fenol variou com o tempo, não atingindo rapidamente o estado estacionário, o que significa que a amostra recolhida não apresentou uma concentração de fenol constante durante todo o ensaio. No entanto é possível aferir-se de uma forma

geral sobre a biodegradabilidade do efluente antes e depois do tratamento. A razão BOD/COD da amostra inicial é de 0,06 o que indica que o efluente inicial é muito pouco biodegradável. Após o processo de CWO a razão BOD/COD aumenta para 0,11 o que significa que a biodegradabilidade aumentou, mantendo-se no entanto muito reduzida para que o efluente possa ser tratado por um processo biológico após o processo de oxidação.

## 4. Conclusão

Neste trabalho foram testados vários nanotubos de carbono como catalisadores para o processo de CWO do ácido oxálico e do fenol, realizado em descontínuo e em contínuo. Os ensaios realizados de CWO do ácido oxálico em descontínuo mostraram que, às condições de operação utilizadas (140 °C e 5 bar de oxigênio), há uma eficiente remoção deste composto, sendo que praticamente todo o ácido oxálico foi degradado ao fim de 20 e 40 minutos de reação para os catalisadores CNT-MB-M e CNT-O, respetivamente. Nos ensaios realizados em contínuo, com o catalisador CNT-O, foi obtida uma remoção de ácido oxálico superior a 90% que se manteve aproximadamente constante durante os ensaios realizados (10 horas).

Pela análise dos resultados obtidos nos ensaios de oxidação do fenol realizados em descontínuo, é notória a diferença da atividade catalítica dos vários catalisadores. O catalisador que apresentou a maior remoção de fenol foi o CNT-MB-M, nomeadamente de 80% nos primeiros 30 minutos de reação. Os catalisadores CNT-O e CNT-MB apresentaram uma atividade catalítica inferior, sendo que para o mesmo intervalo de tempo, a remoção da concentração inicial de fenol foi de 16% e 49%, respetivamente. O catalisador CNT-MB-M foi também o que apresentou maior remoção de TOC, sendo esta de 61% no fim do ensaio.

Nos ensaios realizados em contínuo foram utilizadas várias temperaturas (140, 160 e 180 °C) e dois caudais de líquido (0,25 e 0,50 mL/min). Para os vários ensaios, o catalisador que apresentou melhores resultados foi o CNT-MB-M, com exceção do ensaio realizado a 160 °C e com um caudal de líquido de 0,25 mL/min, onde o catalisador CNT-MB apresentou o melhor resultado. No entanto, neste ensaio, a remoção de fenol ainda não tinha atingido o estado estacionário, o que significa que esta remoção ainda iria diminuir se o ensaio fosse de maior duração. Assim o ensaio que obteve a maior remoção de fenol e de TOC, 39% e 29% respetivamente, foi o realizado com uma temperatura de 180 °C e um caudal de 0,25 mL/min.

Com o ensaio de longa duração conclui-se que o catalisador CNT-MB-M não é estável para o processo de CWO e seriam necessários ensaios adicionais para se aferir sobre a viabilidade do processo. Pela análise dos parâmetros BOD e COD, foi possível verificar que o processo de CWO aumenta a biodegradabilidade do efluente, aumentando a razão BOD/COD de 0,06 para 0,11, no entanto o efluente continua a ser pouco biodegradável.

## 5. Sugestões para trabalhos futuros

Neste capítulo são apresentadas algumas sugestões que poderão ser úteis em trabalhos futuros, de forma a complementar o estudo já realizado nesta dissertação.

A quantidade de catalisador utilizada nos ensaios em contínuo é relativamente pequena (0,2 g). Será interessante estudar a influência da altura do leito na eficiência do tratamento, principalmente no que diz respeito à degradação e mineralização do fenol. Será assim necessário realizar ensaios com maiores quantidades de catalisador.

Neste trabalho apenas foram utilizados três catalisadores, dos quais apenas um deles apresentava grupos funcionais. Em trabalhos futuros podiam ser testados mais catalisadores, com grupos funcionais diferentes.

A concentração inicial dos dois poluentes modelo, ácido oxálico e fenol, foi a mesma em todos os ensaios realizados. Em trabalhos futuros esta variável poderá ser estudada.

O efluente utilizado nas experiências consistia sempre de uma solução preparada com um único composto orgânico. Em trabalhos futuros podiam ser testados efluentes simulados constituídos por vários compostos orgânicos e, posteriormente, efluentes reais de forma a existir uma aproximação às condições reais de tratamento.

## 6. Referências bibliográficas

1. Maio, 2014; Available from: [http://www.freecats.eu/empty\\_6.html](http://www.freecats.eu/empty_6.html).
2. Scheren, P.A.G.M., *Integrated Water Pollution Assessment in Data- and Resource-Poor Situations*, 2003, Eindhoven University of Technology. p. 216.
3. Roy, S., M. Vashishtha, and A.K. Saroha, *Catalytic Wet Air Oxidation of Oxalic Acid using Platinum Catalysts in Bubble Column Reactor: A Review*. Journal of Engineering Science and Technology Review, 2010: p. 95-107.
4. Stuber, F., et al., *Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater*. Topics in Catalysis, 2005. **33**(1-4): p. 3-50.
5. Eftaxias, A., *Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol in a Trickle Bed Reactor: Kinetics and Reactor Modelling*, in *Chemical Engineering Department 2002*, Rovira i Virgili University. p. 172.
6. Voice, T.C., *Activated Carbon Adsorption*, in *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, D.W. Hand, Editor. 1988, McGraw-Hill: New York.
7. Trunfio, G., *Catalyst Development for the Catalytic Wet Air Oxidation (CWAO) of Phenol*, in *Department of Industrial Chemistry and Material Engineering 2008*, University of Messina. p. 179.
8. J.J.Santoleri, *Liquid-Injection Incinerators*, in *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, H.M.Freeman, Editor. 1988, McGraw-Hill: New York.
9. Rowat, S.C., *Incinerator toxic emissions: a brief summary of human health effects with a note on regulatory control*. Medical Hypotheses, 1999. **52**(5): p. 389-396.
10. Kommineni, S., et al., *Advanced Oxidation Processes*.
11. Rocha, R.P., et al., *Catalytic activity and stability of multiwalled carbon nanotubes in catalytic wet air oxidation of oxalic acid: The role of the basic nature induced by the surface chemistry*. Applied Catalysis B-Environmental, 2011. **104**(3-4): p. 330-336.
12. Munter, R., *Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospects*. 2001.

13. Katsoni, A., et al., *Degradation of trinitrophenol by sequential catalytic wet air oxidation and solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis*. Chemical Engineering Journal, 2011. **172**(2-3): p. 634-640.
14. Arena, F., C. Italiano, and L. Spadaro, *Efficiency and reactivity pattern of ceria-based noble metal and transition metal-oxide catalysts in the wet air oxidation of phenol*. Applied Catalysis B-Environmental, 2012. **115**: p. 336-345.
15. Quan, X., et al., *Generation of hydroxyl radical in aqueous solution by microwave energy using activated carbon as catalyst and its potential in removal of persistent organic substances*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 2007. **263**(1-2): p. 216-222.
16. Arena, F., et al., *Mechanistic and kinetic insights into the wet air oxidation of phenol with oxygen (CWAO) by homogeneous and heterogeneous transition-metal catalysts*. Applied Catalysis B-Environmental, 2010. **99**(1-2): p. 321-328.
17. Quintanilla, A., et al., *Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**(3): p. 582-588.
18. Minh, D.P., P. Gallezot, and M. Besson, *Treatment of olive oil mill wastewater by catalytic wet air oxidation 3. Stability of supported ruthenium catalysts during oxidation of model pollutant p-hydroxybenzoic acid in batch and continuous reactors*. Applied Catalysis B-Environmental, 2007. **75**(1-2): p. 71-77.
19. Rodriguez, A., et al., *Catalytic wet air oxidation of textile industrial wastewater using metal supported on carbon nanofibers*. Journal of Supercritical Fluids, 2008. **46**(2): p. 163-172.
20. Kim, K.-H. and S.-K. Ihm, *Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(1): p. 16-34.
21. Mauri, A.R., *Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation of Phenolic Aqueous Solutions Using Activated Carbon As Catalyst* 2007, Rovira i Virgili University. p. 166.
22. Gottschalk, C., J.A. Libra, and A. Saupe, *Ozonation of Water and Waste Water*. 2000.
23. *Peroxone (Ozone/Hydrogen Peroxide)*, in *EPA Guidance Manual*. 1999.

24. Volk, C., et al., *Comparison of the Effect of Ozone, ozone-Hydrogen Peroxide System and Catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution*. 1997.
25. Zhang, Y., et al., *An Enhanced Fenton Reaction Catalyzed by Natural Heterogeneous Pyrite for Nitrobenzene Degradation in an Aqueous Solution*. Chemical Engineering Journal, 2014: p. 438-445.
26. Matta, R., K. Hanna, and S. Chiron, *Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals*. Science of the Total Environment, 2007. **385**(1-3): p. 242-251.
27. Azimi, Y., D.G. Allen, and R.R. Farnood, *Enhancing Disinfection by Advanced Oxidation Under UV Irradiation in Polyphosphate-Containing Wastewater Flocs*. A Journal of the International Water Association 2014: p. 179-187.
28. Liu, X., et al., *SMX degradation by ozonation and UV radiation: A kinetic study*. Chemosphere, 2012. **87**(10): p. 1134-1140.
29. Zuorro, A., et al., *Degradation and Antibiotic Activity Reduction of Chloramphenicol in Aqueous Solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process*. Journal of Environmental Management, 2014: p. 302-308.
30. Lucas, M.S., J.A. Peres, and G.L. Puma, *Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics*. Separation and Purification Technology, 2010: p. 235-241.
31. Almquist, C.B. and P. Biswas, *A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**(11): p. 3421-3430.
32. Lin, F., et al., *Highly efficient photocatalytic oxidation of sulfur-containing organic compounds and dyes on TiO<sub>2</sub> with dual cocatalysts Pt and RuO<sub>2</sub>*. Applied Catalysis B-Environmental, 2012. **127**: p. 363-370.
33. Bagal, M.V. and P.R. Gogate, *Degradation of 2,4-dinitrophenol using a combination of hydrodynamic cavitation, chemical and advanced oxidation processes*. Ultrasonics Sonochemistry, 2013. **20**(5): p. 1226-1235.
34. Walker, D.C., *The Hydrated Electron*. 1967.
35. Kwon, M., et al., *Removal of iopromide and degradation characteristics in electron beam irradiation process*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **227**: p. 126-134.

36. Suarez-Ojeda, M.E., et al., *Wet air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: Refractory nature of the WAO intermediates*. Chemical Engineering Journal, 2008. **144**(2): p. 205-212.
37. Levec, J. and A. Pintar, *Catalytic wet-air oxidation processes: A review*. Catalysis Today, 2007. **124**(3-4): p. 172-184.
38. Peyton, G.R., *Effect of Bicarbonate Alkalinity on Performance of Advanced Oxidation Processes*.
39. Hoigne, J., *Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes*, in *The Handbook of Environmental Chemistry*, J. Hrubec, Editor. 1998, Springer-Verlag: Berlin.
40. Crittenden, J.C., et al., *Solar Detoxification of Fuel Contaminated Groundwater using Fixed-Bed Photocatalysts*, in *Water Environment Research*. 1996. p. 270-278.
41. Rocha, R.P., et al., *The role of O- and S-containing surface groups on carbon nanotubes for the elimination of organic pollutants by catalytic wet air oxidation*. Applied Catalysis B-Environmental, 2014. **147**: p. 314-321.
42. EPA, *R.E.D. Facts ( Oxalix Acid)*. Office of Prevention, And Toxic Substances. 1992.
43. EPA, *Toxicological Review of phenol*, in *In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS)2002*.
44. Taboada, J.B., *Direct Oxidation of Benzene to Phenol: Investigation of the active iron species in [Fe,Al] catalysts by Fe Mössbauer spectroscopy*, in *Department of Radiation, Radionuclides and Reactors and Department of Biotechnology2006*, Delft University of Technology.
45. *Toxicological Profile for Phenol*, 2008, U.S. Department of Health and Human Services - Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
46. Guidetti, S., *Catalytic liquid- and gas-phase oxidations for the synthesis of intermediates and specialty chemicals: some examples of industrial relevance*, 2010, University of Bologna.
47. Yang, S., et al., *Influence of the different oxidation treatment on the performance of multi-walled carbon nanotubes in the catalytic wet air oxidation of phenol*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **233**: p. 18-24.
48. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, and Ph.Avouris, *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. 2001.

49. Gonçalves, A.G., *Incorporação de nanomateriais em substratos têxteis*, 2008, Universidade do Porto.
50. Andersson, C.-H., *Chemistry of Carbon Nanostructures*, in *Functionalization of Carbon Nanotubes and Synthesis of Organometallic Fullerene Derivatives* 2011.
51. Castro, M.R.S., *Alternative Conductive Coatings Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes*, 2007, Universität des Saarlandes. p. 136.
52. Yang, S., et al., *Catalytic activity, stability and structure of multi-walled carbon nanotubes in the wet air oxidation of phenol*. *Carbon*, 2008. **46**(3): p. 445-452.
53. Díaz, C., et al., *Catalytic wet air oxidation of aqueous solution of phenol over Pt/CNF catalyst*, 2007: Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6) - Copenhagen.
54. Chen, H., et al., *Biodegradability enhancement of coking wastewater by catalytic wet air oxidation using aminated activated carbon as catalyst*. *Chemical Engineering Journal*, 2012. **198**: p. 45-51.
55. Larruy, B., et al., *Gas feed composition modulation in phenol CWAO over active carbon*. *Chemical Engineering Science*, 2007. **62**(18-20): p. 5564-5566.
56. Mezohegyi, G., et al., *Removal of Bisphenol A and its Oxidation Products from Aqueous Solutions by Sequential Catalytic Wet Air Oxidation and Biodegradation*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. **52**(26): p. 9301-9307.
57. Yang, S., et al., *Catalytic wet air oxidation of phenol over CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor*. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **153**(3): p. 1248-1253.
58. Pintar, A., J. Batista, and T. Tisler, *Catalytic wet-air oxidation of aqueous solutions of formic acid, acetic acid and phenol in a continuous-flow trickle-bed reactor over Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts*. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2008. **84**(1-2): p. 30-41.
59. Suarez-Ojeda, M.E., et al., *Catalytic wet air oxidation of substituted phenols: Temperature and pressure effect on the pollutant removal, the catalyst preservation and the biodegradability enhancement*. *Chemical Engineering Journal*, 2007. **132**(1-3): p. 105-115.
60. Luck, F., *A review of industrial catalytic wet air oxidation processes*. *Catalysis Today*, 1996. **27**(1-2): p. 195-202.

61. Bhargava, S.K., et al., *Wet oxidation and catalytic wet oxidation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(4): p. 1221-1258.
62. Gomes, H.T., *Oxidação Catalítica por Via Húmida de Poluentes Orgânicos*, 2002, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. p. 242.
63. Gomes, H.T., et al., *Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **159**(2-3): p. 420-426.
64. Apolinario, A.C., et al., *Wet air oxidation of nitro-aromatic compounds: Reactivity on single- and multi-component systems and surface chemistry studies with a carbon xerogel*. Applied Catalysis B-Environmental, 2008. **84**(1-2): p. 75-86.
65. Shende, R.V. and J. Levec, *Wet oxidation kinetics of refractory low molecular mass carboxylic acids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999. **38**(10): p. 3830-3837.
66. Gallezot, P., N. Laurain, and P. Isnard, *Catalytic wet-air oxidation of carboxylic acids on carbon-supported platinum catalysts*. Applied Catalysis B-Environmental, 1996. **9**(1-4): p. L11-L17.
67. Lee, D.K. and D.S. Kim, *Catalytic wet air oxidation of carboxylic acids at atmospheric pressure*. Catalysis Today, 2000. **63**(2-4): p. 249-255.
68. Stuber, F., et al., *Catalytic wet air oxidation of phenol using active carbon: performance of discontinuous and continuous reactors*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001. **76**(7): p. 743-751.
69. Eftaxias, A., et al., *Kinetics of phenol oxidation in a trickle bed reactor over active carbon catalyst*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005. **80**(6): p. 677-687.
70. Stuber, F., et al., *Sewage sludge based carbons for catalytic wet air oxidation of phenolic compounds in batch and trickle bed reactors*. Applied Catalysis B-Environmental, 2011. **110**: p. 81-89.