

## Resumo

Neste trabalho, estudaram-se vários processos de oxidação fotoquímica no pré-tratamento de águas de cozimento da cortiça. Analisou-se a viabilidade de sistemas fotoquímicos homogêneos ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{UV/Vis}$ ) e fotocatalíticos heterogêneos ( $\text{TiO}_2 + \text{UV/Vis}$ ;  $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$ ), fazendo uma análise comparativa dos vários sistemas. Para o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$ , seleccionaram-se as melhores condições operatórias (pH e concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e fez-se o estudo da cinética global da reacção de oxidação.

Os ensaios realizados em reactor descontínuo usando uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão com uma potência de 150 W a emitir na gama (200-600 nm) permitiram verificar que:

- o sistema  $\text{TiO}_2 + \text{UV/Vis}$  nas condições adoptadas não se aplica a este tipo de águas. O facto das águas utilizadas serem muito turvas e utilizar-se  $\text{TiO}_2$  em suspensão faz com que a radiação não consiga alcançar o catalisador;
- a aplicação do sistema  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$  permite remover da água residual cerca de 54,7% do carbono orgânico total (COT) nas seguintes condições:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 10$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ . À temperatura de  $35^\circ\text{C}$  a eficiência de remoção de COT baixa para 38,6%;
- no caso do sistema  $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$  e nas condições de  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 20 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 10$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$  e  $[\text{TiO}_2] = 0,1 \text{ g/l}$  obteve-se uma remoção de COT de 39,7%;
- o processo Foto-Fenton condições de  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,6 \text{ g/L}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:5 \text{ (w/w)}$  e  $\text{pH} = 2,9$  apresenta um melhor comportamento (eficiência de 66,5% ao fim de 10 min da reacção) comparativamente com os processos  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$ ,  $\text{TiO}_2 + \text{UV/Vis}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TiO}_2 + \text{UV/Vis}$ .

No estudo da cinética global da reacção para o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$  utilizou-se a expressão ( $-a = C/\tau = K_{ap} \cdot C$ ). Verificou-se que  $K_{ap}$  vai aumentando ao longo do tempo e, quanto menor a concentração de COT inicial da água residual, maior o valor de  $K_{ap}$ .

Para os ensaios realizados com variação de temperatura na gama  $20\text{--}50^\circ\text{C}$ , verificou-se que quanto mais elevada a temperatura maior é o valor de  $K_{ap}$ .

## Abstract

Several photochemical oxidation processes for the pre-treatment of the corkwood cooking waste water were studied. A comparative activity study was made between different homogeneous photochemical systems ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{UV/Vis}$ ) and heterogeneous photo catalytic systems ( $\text{TiO}_2 + \text{UV/Vis}$ ;  $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$ ). Regarding the  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$  system, the optimal conditions were selected (pH and  $\text{H}_2\text{O}_2$  initial concentration) and the oxidation reaction overall kinetics were evaluated.

The experiments were carried out in a batch photo reactor, by using UV irradiation from a 150 W medium pressure mercury vapor lamp (200-600 nm). The results were:

- $\text{TiO}_2 + \text{UV/Vis}$  is not suitable for this kind of wastewater under the operational conditions adopted. This is due to high water turbidity level and  $\text{TiO}_2$  suspension usage, which stopped the radiation reaching the catalyst;
- using  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$  it is possible to remove, from the wastewater, 54,7% of the Total Organic Carbon (TOC) under the following conditions:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 10$  and  $T = 50^\circ\text{C}$ . At  $T = 35^\circ\text{C}$  the TOC removal down to 38,6 %;
- using  $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 10$ ,  $T = 35^\circ\text{C}$  and  $\text{TiO}_2 = 0,1 \text{ g/L}$  a TOC removal of 39,7% was achieved;
- the Photo-Fenton process and  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,6 \text{ g/L}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5 \text{ (w/w)}$  and  $\text{pH}$  of 2,9, proved to be more efficient than  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$ ,  $\text{TiO}_2 + \text{UV/Vis}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{TiO}_2 + \text{UV/Vis}$  process.

For the study of the  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV/Vis}$  process overall kinetics reaction, the formula  $-\frac{dc}{dt} = K_{ap} \cdot C$  was used. It was verified that  $K_{ap}$  increases with time and the smaller initial wastewater TOC the greater the concentration of  $K_{ap}$ .

Trials ran within the temperature range of  $20\text{-}50^\circ\text{C}$  showed that  $K_{ap}$  increases with temperature.