

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Remoção de Nitrofenóis de uma Corrente de Efluente Rico

Tese de Mestrado

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Sónia Daniela Vaz Martins



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Prof. Dr. Joaquim Faria

Orientador na empresa: Engº Paulo Araújo

Fevereiro de 2008

Agradecimentos

Ao longo deste projecto de desenvolvimento muitos foram aqueles que contribuíram e ajudaram à realização e conclusão do mesmo:

Ao Professor Doutor Joaquim Luís Faria, um agradecimento especial pela disponibilidade e confiança, crítica e orientação durante todo o projecto.

Ao Doutor Ádrian T. Silva pela simpatia e disponibilidade, bem como na ajuda imprescindível para a discussão dos resultados.

Ao Engenheiro Paulo Araújo pela cedência da instalação experimental para a realização dos ensaios de oxidação, pelo apoio e preocupação demonstrados.

Ao Doutor Alexandre Ribeiro, que apesar de não ser orientador directo, esteve sempre presente durante este projecto, apoiando-me a todos os níveis.

Agradeço também, aos colegas do laboratório de análises, Sr. Valente, Sr. Vasco, Sr. Amílcar, Sr. Almeida pela disponibilidade de material, companhia e boa disposição, que permitiram criar um excelente ambiente de trabalho.

Por fim, um agradecimento à minha família, aos meus amigos e colegas.

Resumo

A remoção de nitrofenóis, presentes nos efluentes resultantes do processo de produção de mononitrobenzeno, foi levada a cabo por oxidação por via húmida (WO) simples e com peróxido de hidrogénio. Na WO, os compostos orgânicos são oxidados a dióxido de carbono e água em fase líquida, a temperaturas cerca de 300°C e pressões entre 5 e 200 bar, na presença de um agente oxidante, geralmente uma corrente de ar. A introdução de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) permite melhorar a eficiência a temperaturas e pressões mais baixas, especialmente no que respeita à remoção do dinitrofenol (DNF) e do trinitrofenol (TNF).

A 200°C, à pressão parcial de oxigénio de 0,8 bar e usando concentrações de peróxido de hidrogénio a partir de 46 g.L⁻¹, obtiveram-se remoções superiores a 99% para o DNF e TNF ao fim de 120 minutos de reacção. A percentagem de remoção de carbono orgânico total (TOC) variou entre 55,5 e 96,5%.

No que diz respeito ao efeito da temperatura, fixando a razão número de moles de nitrofenóis/número de moles de peróxido em aproximadamente 1 e a pressão parcial de oxigénio em 0,8 bar, a remoção dos compostos foi normalmente superior a 99,7%.

Na ausência de peróxido de hidrogénio, a pressões totais de O_2 de 6 e 8 bar e a 200 °C, não se conseguiu a remoção completa dos compostos, tendo ficado pelos 98%. Baixando a temperatura de reacção, a 150°C, à pressão de oxigénio de 6 bar, não é possível remover os compostos ao fim de 120 minutos.

Na presença de peróxido de hidrogénio, a pressões totais de O_2 entre 2 e 4 bar e a 200°C, obteve-se a remoção completa do DNF e do TNF. A redução do TOC, para as diferentes pressões de oxigénio foi superior a 88%.

Observou-se a formação de nitratos e sulfatos em todos os ensaios, bem como de alguns sólidos que foram analisados por Infravermelho.

A oxidação por via húmida e a oxidação por via húmida assistida por peróxido revelaram-se eficientes na remoção do DNF e do TNF. A degradação dos compostos aumenta com a quantidade de peróxido de hidrogénio e com a temperatura, para a mesma pressão de oxigénio. Na ausência de peróxido é visível uma maior dependência da remoção com a pressão de oxigénio e com a temperatura.

Palavras Chave: Dinitrofenol, Trinitrofenol, Oxidação por via húmida, Oxidação por via húmida assistida por peróxido de hidrogénio.

Abstract

The treatment of nitrophenols, typically found in the effluents from the process of nitrobenzene synthesis, was carried out by wet oxidation (WO) and wet peroxide oxidation. In the WO process the organics are oxidized in the liquid phase at temperatures around 300°C and pressures from 5 to 200 bar, in presence of an oxygen-containing agent, usually air. Under the usual conditions, the organic compounds are mainly oxidized into carbon dioxide and water. The use of hydrogen peroxide (H_2O_2) improves the efficiency at lower temperatures and pressures, especially in what concerns to dinitrophenol (DNF) and trinitrophenol (TNF) removal.

Using a hydrogen peroxide concentration in excess 46 g.L⁻¹, at 200°C and under 0,8 bar of oxygen partial pressure was possible to obtain conversions higher than 99% for DNP and TNP in about 120 min. The TOC removal was between 55,5 and 96,5%.

Concerning to the temperature effect, the degradation was usually of 99,7%, with a mole ratio of nitrophenols to hydrogen peroxide close to 1 and an oxygen partial pressure of 0,8 bar.

In the absence of hydrogen peroxide, at 200°C and 6 to 8 bar of oxygen total pressures, the nitrophenols conversion was 98%. Decreasing the temperature to 150°C, under 6 bar of oxygen pressure and after 120 min was not possible to completely convert the compounds.

A complete conversion was observed when hydrogen peroxide was introduced using oxygen pressures of 2 and 4 bar, at 200°C. Concerning the TOC removal, the results were always above 88%.

The formation of nitrates and sulphates occurred during the reaction. Additionally, in some cases solids were also formed in, and were analysed by infrared spectroscopy.

The wet oxidation and the wet peroxide oxidation are efficient processes to treat streams with DNF and TNF. Their conversion increases with the amount of hydrogen peroxide and with temperature, at constant oxygen pressure. In the absence of hydrogen peroxide, a higher dependency on temperature and oxygen pressure was observed.

Keywords: Dinitrophenol, Trinitrophenol, Wet air oxidation, Wet peroxide oxidation

Índice

Índice	i
Notação e Glossário	iii
Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas	vi
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Legislação	2
1.3 Objectivo e Apresentação do Projecto	3
2 Estado da Arte	4
2.1 Aplicações Industriais	8
2.2 Outras Aplicações	9
2.3 Aspectos Gerais.....	9
2.4 Mecanismo de Reacção	13
3 Parte Experimental.....	16
3.1 Reactor de Vidro	16
3.2 Reactor de Alta Pressão	16
3.3 Métodos de Análise	16
3.3.1 Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (HPLC)	16
3.3.2 Teor de Cloretos, Nitratos e Sulfatos.....	17
3.3.3 Teor de Carbono Orgânico Total (TOC)	17
3.3.4 Caracterização dos sólidos	17
3.3.5 Cromatografia Gasosa (GC).....	18
3.3.6 Carência Química de Oxigénio (CQO).....	18
3.4 Destilação do Efluente Rico à Pressão Atmosférica	18
4 Resultados e Discussão.....	20
4.1 Experiências Preliminares.....	20

4.1.1	Reacção do Dinitrofenolato de Amónia a Baixa Pressão	20
4.1.2	Oxidação do Efluente Rico destilado	21
4.1.3	Oxidação a Baixa Pressão.....	21
4.2	Oxidação (WPO) em Reactor de Alta Pressão.....	22
4.2.1	Efeito da Quantidade de Peróxido de Hidrogénio	23
4.2.2	Efeito da Temperatura de Reacção.....	25
4.2.3	Variação da Temperatura ao Longo da Reacção.....	26
4.3	Oxidação (WO) em Reactor de Alta Pressão	26
4.3.1	Efeito da Pressão de Oxigénio na Ausência de H_2O_2	26
4.3.2	Efeito da Temperatura de Reacção na Ausência de H_2O_2	28
4.3.3	Efeito da Pressão de Oxigénio na Presença de Peróxido de Hidrogénio.....	28
4.3.4	Efeito da Temperatura de Reacção	32
4.4	Estimativa de Custos	34
5	Conclusões	35
6	Avaliação do trabalho realizado.....	37
6.1	Objectivos Realizados	37
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	37
6.3	Apreciação Final	38
Referências		39
Anexo 1	Processos de WAO.....	42
Anexo 2	Recta de Calibração	45
Anexo 3	Tabela Destilação	47
Anexo 4	Reactor de Vidro	48
Anexo 5	Reactor Parr de Alta Pressão	49
Anexo 6	Síntese de Resultados	50

Notação e Glossário

C	Concentração	g.L ⁻¹
C'	Concentração molar	mM
C _d	Concentração destilado	g.L ⁻¹
C _f	Concentração final	g.L ⁻¹
C _i	Concentração inicial	g.L ⁻¹
E°	Potencial de oxidação	V
P	Pressão	bar
P _o	Potência	W
R	Razão número de moles de nitrofenóis/número de moles de peróxido	
T	Temperatura	°C

Letras gregas

Λ	Comprimento de onda	nm
-----------	---------------------	----

Lista de Siglas

BZ	Benzeno
CQO	Carência Química de Oxigénio
CWAO	<i>Catalytic Wet Air Oxidation</i> (Oxidação Catalítica por via Húmida)
DAD	<i>Diode Array Detector</i> (Detector de Diodos)
DNF	Dinitrofenol
DNFA	Dinitrofenolato de Amónia
DRIFT	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier por Reflectância Difusa)
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Protecção Ambiental, EUA)
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
MNB	Mononitrobenzeno
PP - CWAO	<i>Promoted Peroxide Catalytic Wet Air Oxidation</i> (Oxidação Catalítica por Via Húmida assistida por Peróxido de Hidrogénio)
PP - WAO	<i>Promoted Peroxide Wet Air Oxidation</i> (Oxidação por Via Húmida assistida por Peróxido de Hidrogénio)
SST	Sólidos Suspensos Totais
TNF	Trinitrofenol

TNFA	Trinitrofenolato de Amónia
TOC	Carbono Orgânico Total
UV	Ultra Violeta
WAO	<i>Wet Air Oxidation</i> (Oxidação por via Húmida com ar)
WO	<i>Wet Oxidation</i> (Oxidação por via Húmida)
WPO	<i>Wet Peroxide Oxidation</i> (Oxidação Húmida com Peróxido de Hidrogénio)

Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Reacção principal e reacções secundárias do processo de nitratação do benzeno.</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2 - Desnitrificação induzida do 2,4- e 2,6-DNF seguindo um ataque electrofílico do radical HO[•] (Passo inicial do processo de WAO)(Apolinario et al 2008).</i>	<i>14</i>
<i>Figura 3 -Degradação de nitrofenóis por processo de Fenton e Foto-Fenton (Kavitha & Palanivelu 2005).</i>	<i>15</i>
<i>Figura 4 - Remoção do DNF e do TNF para os ensaios realizados no reactor de vidro.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 5 - Remoção do DNF e do TNF para as diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio. ...</i>	<i>23</i>
<i>Figura 6 - Aspecto das soluções retiradas do reactor após a realização dos ensaios de oxidação, para uma concentração de H₂O₂ de 120, 71 e 46 g.L⁻¹ (da esquerda para a direita, apenas a de 46 g.L⁻¹ foi filtrada).</i>	<i>24</i>
<i>Figura 7 - Sólidos formados no ensaio com uma concentração de H₂O₂ de 46 g.L⁻¹.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 8 - Remoção do DNF e do TNF para as diferentes temperaturas.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 9 - Remoção do DNF e do TNF em função da temperatura.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 10 - Remoção/Formação do DNF e do TNF para as diferentes pressões de oxigénio.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 11 - Evolução da concentração do DNF (a) e do TNF (b) a 150 e 200°C.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 12 - Evolução da concentração do DNF (a) e do TNF (b) a 0,8, 2 e a 4 bar.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 13 - Evolução da concentração do DNF (a) e do TNF (b) a 2, 4, 6 e 8 bar.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 14 - Espectro de IV dos ensaios realizados a 2, 4, 6 e 8 bar.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 15 - Evolução da concentração do DNF (a) e do TNF (b) a 6 e 8 bar, para valores de R de 3 e 2.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 16 - Evolução da concentração do DNF (a) e do TNF (b) a 150, 180 e 200°C.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 17 - Espectro de IV dos ensaios realizados a 150, 180 e 200°C.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 18 - Recta de calibração para o MNB.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 19 - Recta de calibração para o DNF.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 20 - Recta de calibração para o TNF.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 21 - Reactor de vidro usado nos ensaios a baixa pressão.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 22 - Reactor de alta pressão.</i>	<i>49</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Características do efluente final para a fábrica de Anilina e derivados.</i>	<i>3</i>
<i>Tabela 2 - Valores médios de concentração inicial (C_i) e após destilação (C_d) para os diferentes compostos.</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 3 - Condições operatórias e remoção final para os ensaios realizados no reactor de vidro.</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 4 - Valores de concentração inicial (C_i) e após reacção (C_f) e respectiva formação de nitratos e sulfatos para os diferentes ensaios.</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 5 - Condições experimentais para os ensaios a diferentes temperaturas.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 6 - Valores de redução de TOC para os ensaios a diferentes pressões totais de oxigénio.</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 7 - Valores de concentração inicial (C_i) e após reacção (C_f) e respectiva formação de nitratos e sulfatos para os diferentes ensaios.</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 8 - Frequência, natureza de vibração e tipos de compostos correspondentes.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 9 - Condições da corrente processual.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 10 - Valores de concentração do MNB, DNF e TNF em cada padrão.</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 11 - Valores de concentração inicial (C_i) e após destilação (C_f) para os diferentes compostos.</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 12 - Síntese de Resultados.</i>	<i>50</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento

O mononitrobenzeno (MNB) pode ser obtido por nitração do benzeno com o ácido nítrico na presença de ácido sulfúrico (catalisador), em condições específicas de pressão e temperatura. Durante este processo formam-se outros compostos fenólicos, incluindo o 2,4-dinitrofenol (DNF) e o 2,4,6-Trinitrofenol (TNF), bem como outros produtos secundários de reacção (Fig. 1). Para separar o MNB dos compostos fenólicos formados adiciona-se ao processo uma solução de amónia em excesso, originando o 2,4-dinitrofenolato de amónia (DNFA) e o 2,4,6-trinitrofenolato de amónia (TNFA); neste processo, uma pequena quantidade de MNB passa para a fase aquosa. Esta corrente é denominada industrialmente por efluente rico.

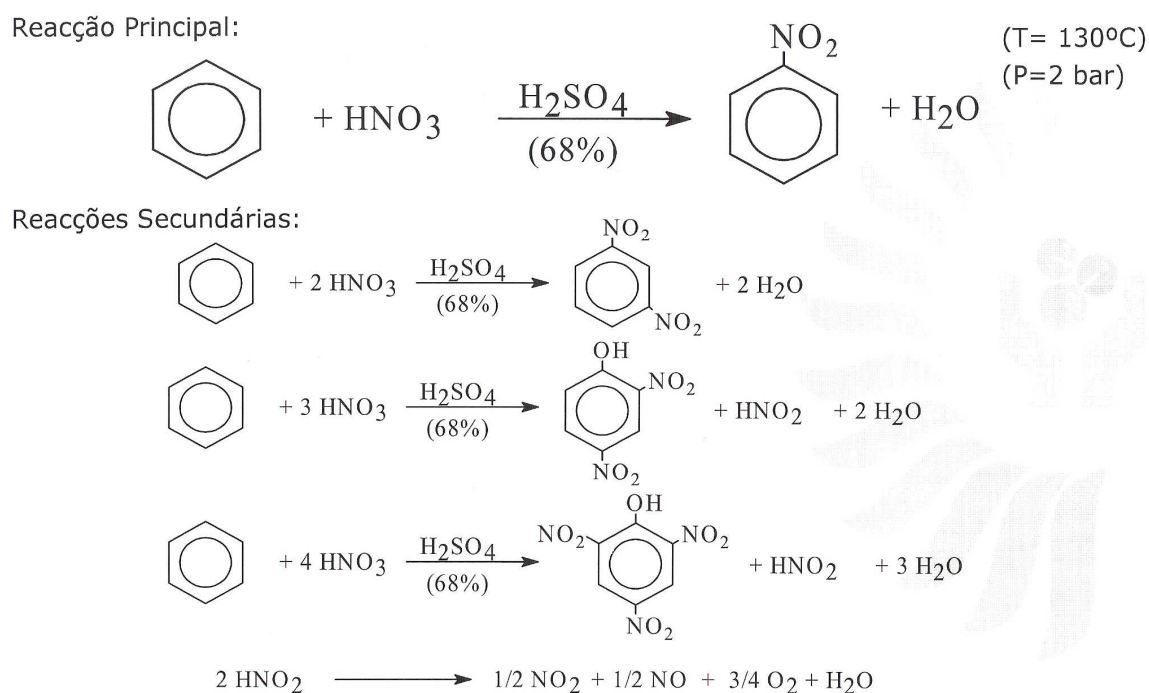


Figura 1 - Reacção principal e reacções secundárias do processo de nitração do benzeno.

Apesar de maioritariamente constituída por água (95%), esta corrente é altamente tóxica e constitui uma preocupação ambiental, uma vez que não pode ser descarregada no meio ambiente sem tratamento prévio. Actualmente, o processo de tratamento usado é a incineração que, apesar de ser eficaz na remoção, produz emissões gasosas, gera calor em excesso e tem associado um elevado custo energético. Pretende-se assim estudar e avaliar um método alternativo de tratamento para este efluente.

Esta corrente processual encontra-se aproximadamente a 70°C e é sólida à temperatura ambiente. Por este motivo e devido às propriedades explosivas do DNF e do TNF deve ter-se algum cuidado no seu manuseamento.

1.2 Legislação

A principal fonte de contaminação por compostos nitroaromáticos está associada aos processos industriais. A descarga de resíduos gerados durante a produção e o processamento, bem como o nível de contaminação causado, variam amplamente, dependendo da intensidade das operações de manufactura e da eficácia das tecnologias usadas no tratamento dos resíduos. A exposição humana ocorre maioritariamente por contaminação do meio ambiente, se bem que, em algumas actividades industriais poderá ocorrer por absorção cutânea.

Numa perspectiva de protecção da saúde pública, de gestão integrada dos recursos hídricos e de preservação do ambiente, é necessário definir e impor limites às características químicas, físicas e biológicas no domínio da qualidade da água. Nesse sentido, a US Environmental Protection Agency (EPA) incluiu os compostos nitroaromáticos numa lista de 130 compostos denominados de poluentes prioritários, e estabeleceu limites máximos para a ocorrência destes compostos. As concentrações recomendadas para o DNF e para o TNF em água não devem ultrapassar os $2 \times 10^{-5} \text{ g.L}^{-1}$ in Apolinário *et. al* (2008). A legislação nacional não faz qualquer referência aos compostos em estudo. O decreto-lei nº 236/98 de 1 de Agosto que determina as normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos, apenas estabelece limites para os parâmetros mais comuns, por exemplo, temperatura, pH, óleos e gorduras, nitratos, aldeídos e metais pesados, tais como o chumbo, cádmio, níquel, crómio, cobre, níquel.

Devido à não especificação na legislação de muitos compostos químicos presentes em efluentes industriais, a Câmara Municipal de Estarreja estabeleceu limites específicos para cada unidade industrial do concelho. As características do efluente final para a fábrica de Anilina e derivados, onde se inclui a unidade de produção de MNB, estão presentes na tabela 1:

Tabela 1 - Características do efluente final para a fábrica de Anilina e derivados.

Parâmetros	Tolerâncias (critérios de aceitação)	Frequência de análise
pH	> 5,0 e < 9,0	Contínuo
Condutividade ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	<4000	Contínuo
TOC ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	<0,40	Contínuo
SST ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	<0,10	Semanal
Cloretos ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	<0,10	Diário
Nitratos ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	<1,00	Diário
Sulfatos ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	<1,50	Diário

1.3 Objectivo e Apresentação do Projecto

O objectivo deste trabalho foi avaliar as alternativas à incineração no tratamento da corrente de efluente rico. Seleccionou-se a oxidação por via húmida simples e assistida por peróxido de hidrogénio por serem processos eficientes no tratamento de efluentes de elevada carga orgânica.

Sabendo à partida que os compostos orgânicos são oxidados na fase líquida a temperaturas de 300°C e pressões entre 5 e 200 bar e, tendo em conta que estas condições de operação são algo severas para uma aplicação industrial, pretende-se avaliar a possibilidade de usar peróxido de hidrogénio (H_2O_2), de modo a melhorar a eficiência de remoção de DNF e do TNF, a temperaturas e pressões mais baixas.

Um estudo recente (Apolinário 2007) sobre a decomposição de correntes processuais de base fenólica concluiu que na CWAQ e na PP-CWAQ, o MNB não é completamente degradado, ao contrário do DNF e o TNF.

Deste modo, procedeu-se à destilação da corrente de efluente rico para retirar e recuperar o MNB, concentrando a corrente a destruir e melhorando, à partida, a eficiência do processo.

Pretendeu-se também otimizar a quantidade de peróxido de hidrogénio a usar na destruição dos compostos.

2 Estado da Arte

Data de 1911 a primeira referência ao processo de WAO, aplicada à oxidação de um efluente constituído por sulfitos. No entanto, a primeira unidade em funcionamento só foi construída em 1958 na Noruega, que mais tarde foi encerrada devido à sua inviabilidade económica (Mishra et al 1995).

Este insucesso inicial conduziu a uma re-avaliação do processo de WAO principalmente no que dizia respeito às condições de operação. Por outro lado, produziu uma certa desvalorização do processo no meio industrial. No entanto, à medida que a legislação ambiental começou a limitar o volume e os locais de descarga de efluentes, o processo de WAO readquiriu um novo interesse por parte das indústrias. Na década de 60 começaram a ser construídas as primeiras unidades para o tratamento de águas residuais, seguindo-se, na década seguinte, a aplicação do processo a resíduos perigosos.

O procedimento da Zimpro foi o primeiro exemplo de WAO a ser comercializado e atingiu mais de 130 unidades instaladas nos Estados Unidos e na Europa. A maior parte das unidades funcionava para o tratamento de lamas, a baixa pressão, oxidando parcialmente a matéria orgânica (Luck 1999; Mishra et al 1995).

Nesta altura foram desenvolvidos vários processos, nomeadamente, os processos Wetox, Vertech, Kenox e Loprox (Anexo 1), que procuravam melhorar a eficiência do processo, principalmente ao nível da transferência de massa e calor (Kolaczowski et al 1999), através de modificações na geometria do reactor.

Em 1999 existiam aproximadamente 90 unidades de WAO em operação para o tratamento de efluentes líquidos provenientes das indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas e de lamas residuais. Essas unidades operam em condições de completa oxidação dos poluentes ou oxidação parcial a compostos de baixo peso molecular, para posterior futuro tratamento por processos biológicos convencionais (Luck 1999).

A WAO de uma vasta gama de compostos orgânicos tem sido investigada, usando diferentes condições de reacção e diferentes substratos: ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas e amidas (Bhargava et al 2006). No entanto, os estudos envolvendo a degradação de compostos nitroaromáticos, mais concretamente para os compostos em estudo, o DNF e o TNF, são raros.

O método de degradação mais comum para a degradação destes compostos é o reagente de Fenton, ao qual se pode acrescentar o uso de ultrasons e radiação UV ou solar, com o objectivo de aumentar a eficiência do processo. Alguns dos estudos de degradação e as suas principais conclusões mais relevantes são referidos de seguida.

A degradação do p-nitrofenol (PNP) foi estudada através de um processo de oxidação assistida por microondas (Bo et al 2006). No processo utilizou-se carvão activado como catalisador e para absorver a energia proveniente das microondas. A partir de uma concentração inicial de $1,33 \text{ g.L}^{-1}$ e de um caudal de $6,4 \text{ mL.min}^{-1}$, após 3 horas de operação, é reportada uma remoção de 90% e uma redução de TOC de 80%.

A degradação de nitrofenóis (2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,5-dinitrofenol, 2,6-dinitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-metil-4,6-dinitrofenol, 4-metil-2,6-dinitrofenol) foi abordada por diferentes métodos, Fenton, foto-Fenton e fotólise na presença de peróxido de hidrogénio (Goi & Trapido 2002). A degradação dos compostos por fotólise na presença de peróxido de hidrogénio requer um elevado tempo de reacção, quando comparada com o tratamento por Fenton e foto-Fenton. Para a mesma concentração de peróxido de hidrogénio, a radiação UV melhora a acção do reagente de Fenton. Neste estudo, onde a concentração inicial de nitrofenóis é de $0,4 \text{ mM}$, observou-se uma degradação dos compostos nitroaromáticos da ordem de 51-67%, 85-90% e 50-60%, para os tratamentos por Fenton, foto-Fenton e fotólise na presença de peróxido de hidrogénio, respectivamente.

Foi ainda reportado um estudo semelhante, usando a degradação por foto-Fenton solar (Kavitha & Palanivelu 2005). Os compostos em estudo foram o 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol e o 2,4,6-trinitrofenol com concentração inicial de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$. De um modo geral, o processo de degradação por foto-Fenton foi mais eficaz, uma vez que permitiu a obtenção de uma elevada eficiência de mineralização (>92%) quando sujeito a um pequeno tempo de radiação, comparativamente ao processo de Fenton (20-30%). A semelhança de resultados no processo de foto-Fenton, solar e UV, permitem concluir que o processo de foto-Fenton solar é economicamente mais viável. Relativamente ao processo de Fenton, nos primeiros 5 minutos de reacção, a degradação dos compostos foi bastante lenta. Entre os 10 e os 60 minutos ocorre uma rápida degradação dos compostos aromáticos oxidados, enquanto que nos minutos seguintes a degradação volta a ser lenta.

A remoção do DNF por sono-oxidação também está referenciada usando diferentes intensidades de ultrasons (Guo et al 2005). Um aumento da intensidade dos ultrasons favorece a degradação dos compostos em estudo, obtendo-se para 800 W uma remoção de 23,5% ao fim de 4 horas de operação. A adição de peróxido à solução não provocou nenhuma alteração em termos cinéticos, no entanto aumentou a eficiência de degradação, que aumenta com o aumento de concentração de peróxido de hidrogénio. A combinação de ultrasons, peróxido de hidrogénio e iões Fe^{2+} permitiu obter, ao fim de 60 minutos, uma remoção de 98%. Contudo, a combinação de ultrasons, peróxido de hidrogénio e iões Cu^{2+} conduz a uma degradação inferior quando não aplicados os ultrasons, uma vez que impedem que o Cu catalise o peróxido de hidrogénio e este não se converta em radicais hidroxilo.

Existem ainda outros estudos sobre a degradação de nitrofenóis e mononitrobenzeno por métodos semelhantes aos referidos anteriormente (Al Momani 2006; Li et al 2006; Liou et al 2003; Yuan et al 2006), cuja análise detalhada não está no âmbito desta introdução.

O estudo da degradação de compostos orgânicos por WAO, como o fenol e derivados, é muito usual devido à sua presença em diversos efluentes industriais. O facto de a WAO ser o método de degradação mais apropriado para estes compostos e devido a semelhanças na estrutura entre o fenol e os compostos em estudo, as condições de degradação do fenol podem servir de base à degradação do DNF e do TNF.

Neste sentido são referidos de seguida alguns estudos sobre a degradação do fenol e seus derivados por WAO, com o objectivo de racionalizar a informação relativa às condições de operação mais usadas e aos principais resultados obtidos.

A CWAO do fenol com oxigénio molecular foi levada a cabo usando um catalisador de Ferro suportado em carvão activado (Quintanilla et al 2006). A temperatura variou entre 100-120°C, a pressão total usada foi de 8,1 bar, a massa de catalisador de 2,4 g, o caudal de oxigénio e de efluente de 91,6 mL.min⁻¹ e 0,125 a 2 mL.min⁻¹, respectivamente. Nestas condições obtiveram-se conversões entre 70 a 90% e as reduções do valor de TOC variaram entre 40 a 70%.

A degradação de compostos como o 2-clorofenol, fenol, o-cresol, anilina, p-nitrofenol e nitrobenzeno foi realizada por CWAO usando como catalisador carvão activado (Suarez-Ojeda et al 2005). O processo de oxidação foi realizado a 100°C e a 13,1 bar e, obtiveram-se conversões de 30 a 55% para o 2-clorofenol, fenol e para o o-cresol. Por outro lado, para a anilina, p-nitrofenol e para o mononitrobenzeno as conversões foram inferiores a 6%.

A maioria dos estudos sobre a degradação do fenol por WAO utiliza catalisadores devido à sua natureza refractária. No entanto, este composto combinado com MNB, permite obter por WAO eficiências de degradação razoáveis para ambos os compostos. Um estudo (Fu et al 2005) verificou que a temperatura é um parâmetro importante na co-oxidação do MNB e que um aumento da concentração de fenol conduz a uma maior remoção de MNB, uma vez que aumenta a quantidade de radicais livres gerados pelo fenol. Concluiu também que a presença de MNB inibe a remoção de fenol, e que este efeito diminuiu com o aumento da temperatura. A 200°C ocorre a rápida degradação do fenol diminuindo a remoção do MNB.

Para melhorar a eficiência de degradação do fenol na WAO e de outros compostos orgânicos pode usar-se, além do catalisador, um promotor, o peróxido de hidrogénio (PP-CWAO), aumentando assim a biodegradabilidade de efluentes que contenham diversos compostos tóxicos. O uso de carvão activado como catalisador e de uma quantidade estequiométrica de 20% de peróxido de hidrogénio conduz a uma maior mineralização dos compostos orgânicos.

Por exemplo, a 200°C e a 2 bar de pressão parcial de oxigénio, a remoção do fenol, o-cresol e p-nitrofenol aumentou de 45, 33 e 15% por CWAQ para 64, 64 e 49% por PP-CWAQ (Rubalcaba et al 2007).

Existem ainda estudos comparativos para a degradação de efluentes industriais por CWAQ e por WPO (Prasad et al 2007). A adição de peróxido de hidrogénio sem a utilização de catalisador permite obter resultados muito positivos na remoção de compostos orgânicos. Uma remoção superior a 70% foi obtida usando 67 mM de nitrato de cobre, uma pressão parcial de oxigénio de 5 bar, 200°C e um tempo de residência de 3 horas. Na ausência de oxigénio a remoção de TOC baixa para 31%. Na ausência de catalisador, mas adicionando peróxido de hidrogénio (64 g.L⁻¹), a remoção de TOC é de 80%, a 200°C, para um tempo de residência de 1,5 horas.

A aplicação da WPO para remoção de clorofenóis mostrou que é possível degradar completamente estes compostos. A remoção do valor de TOC e do 4-clorofenol foi de 72,3 e de 100%, respectivamente, operando a 100°C e com 2,5 ml de H₂O₂, uma concentração inicial de 4-clorofenol de 0,5 g.L⁻¹ e um tempo de residência de 1,5 horas (Garcia-Molina et al 2005).

A degradação do MNB, do DNF e do TNF foi estudada por WAO e por CWAQ (Apolinario et al). Na degradação não catalítica foi considerada a degradação do DNF e do TNF separadamente e em sistemas multi-componente (MNB-DNF, MNB-TNF, DNF-TNF e MNB-DNF-TNF). A degradação individual dos compostos mostra que o DNF é completamente oxidado ao fim de 2 horas, contrariamente ao TNF que apenas atinge uma conversão de 10%. No sistema multicomponente MNB-DNF-TNF, a degradação do DNF é inibida, enquanto que, a degradação do TNF aumenta. No sistema a dois componentes é de destacar que a degradação do TNF aumenta na presença de DNF. O efeito da temperatura na degradação dos compostos no sistema MNB-DNF-TNF foi também estudado, tendo-se obtido a melhor eficiência a 200°C.

Na degradação catalítica foi estudada a actividade de três catalisadores, xerogel de carbono (CX), óxido de cério (CeO₂) e o dióxido de titânio (TiO₂), na degradação do sistema MNB-DNF-TNF. O uso de catalisador aumentou a eficiência do processo. Entre os catalisadores usados, o CX foi o que mostrou maior actividade em termos de redução do valor de TOC, enquanto que o CeO₂ possui ligeiramente uma maior actividade para oxidar o DNF e o TNF; o TiO₂ não é eficiente na degradação dos compostos em estudo. A redução do valor de TOC foi de 77 e 83%, a conversão de DNF de 98 e 99%, para o CeO₂ e para o CX, respectivamente. Em ambos os casos a conversão de TNF foi completa.

2.1 Aplicações Industriais

A US Filter/Zimpro, a Ciba Geigy, a Bayer e a sua licença à Bertrans, são exemplos de empresas que usam a WAO ou a CWAO como sistema de tratamento de resíduos.

A US Filter/Zimpro, líder mundial, possui uma vasta experiência neste processo e, nos últimos 20 anos tem projectado e construído várias unidades para outras empresas, como a Casmalia Resources (Califórnia, EUA), a Bosfors-Nobel Inc. (Michigan, EUA), Nothern Petrochemical Company e Eastman Fine Chemicals (Newcastle, UK).

A Casmalia Resources usa a WAO para o tratamento de vários resíduos perigosos: águas residuais da produção de pesticidas e da indústria petroquímica, resíduos de reciclo de solvente e águas residuais da produção de vários compostos orgânicos. Para reduzir o valor de CQO em 96,7% é necessária uma temperatura de 227°C e uma pressão de operação de 104,5 bar.

A Bosfors-Nobel, através da *Environmental Systems Corporation* e de uma empresa específica no tratamento de resíduos químicos, usa WAO integrada no processo. A corrente do processo tem uma concentração em compostos orgânicos entre 600-1200 g.L⁻¹ com um valor médio da carência química de oxigénio de 50 g.L⁻¹. Para um caudal de 1,26 m³.h⁻¹, a 271°C e 124,14 bar, a unidade de WAO destrói 99,8% dos compostos tóxicos e reduz em mais de 50% o valor de CQO (William M. Copa 1989).

A Nothern Petrochemical Company usa a WAO para o tratamento das correntes de lavagem contendo bases fortes resultante da produção de etileno. Esta unidade, projectada, para uma temperatura e pressão máxima de 320°C e de 159 bar, respectivamente, degrada completamente os sulfatos e reduz em 97,8% o valor de CQO, a 304°C e a 130 bar (William M. Copa 1989).

A Eastman Fine Chemicals começou a operar em 1992 para o tratamento das águas residuais da produção do analgésico Paracetamol. A corrente contém vários compostos orgânicos, incluindo aminofenóis, uma CQO próxima de 70-80 g.L⁻¹ e grandes quantidades de sulfitos. A temperatura de operação é de 265°C, a pressão de 110 bar e o caudal nominal de 0,7 m³.h⁻¹, o que corresponde a um tempo de residência de 2,5 horas. A eficiência de remoção da CQO é de 97% (Debellefontaine & Foussard 2000).

A Hoffmann La Roche usa o processo Loprox patenteado pela Bayer. Este processo promove a biodegradabilidade das correntes residuais e de lamas com um consumo mínimo de energia, conduzindo o meio em processo de decomposição para uma corrente de tratamento biológico com baixos custos de operação. Devido ao uso de catalisador (ferro e quinona), preferencialmente em condições ácidas, o processo trabalha a pressão e temperatura inferior a 35 bar e 230°C, respectivamente, reduzindo os custos de investimento e operação. Em

condições inferiores às do processo Loprox, formam-se pequenas moléculas como o ácido acético e substâncias idênticas que são facilmente biodegradáveis. A redução da CQO é de aproximadamente 70% (Luck 1996).

A Ciba Geigy desenvolveu o seu próprio sistema para o tratamento de resíduos químicos. O processo usa um catalisador não suportado de cobre que é separado por filtração e, de seguida, reciclado. A corrente em causa possui um valor de CQO de 110 g.L^{-1} , é tratada à temperatura de 295°C , à pressão de 160 bar, com um caudal de $1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, ou seja uma CQO de 20 toneladas por dia e um tempo de residência superior a 3 horas (Luck 1996).

2.2 Outras Aplicações

Além da aplicação da WAO como processo de degradação de efluentes industriais, o processo, na sua vertente catalítica (CWAO), é também usado na oxidação parcial de reagentes para a produção de matérias-primas na indústria química.

É de salientar a oxidação da glucose a ácido sacárico, importante na produção de detergentes sintéticos, servindo de substituto aos polifosfatos devido às suas propriedades complexantes e elevada biodegradabilidade (*in* Gomes (2002)), e a oxidação catalítica de soluções aquosas de glioxal com ar, produzindo o ácido glioxálico, importante na preparação de alguns produtos da química fina, como perfumes, aromas e produtos farmacêuticos (Gallezot et al 1992).

Existem outras aplicações da WAO que, apesar de não descritas devem ser mencionadas, como a oxidação do fenol e derivados (Mishra et al 1995), do formaldeído (Imamura et al 1991) e do etilenoglicol (Mantzavinos et al 1996).

2.3 Aspectos Gerais

A formação de resíduos orgânicos de origem industrial e doméstica resulta, na maioria dos casos, em efluentes líquidos de elevada CQO e toxicidade. A descarga destes efluentes em cursos de água é ilegal devido ao potencial tóxico e à diminuição da quantidade de oxigénio dissolvido, que não deverá ir abaixo do necessário para a existência de vida no meio aquático (Metcalf & Eddy, 1995). A necessidade de reduzir a carga orgânica dos efluentes para níveis aceitáveis e legais, fez com que o tratamento dos efluentes se tornasse parte integrante dos processos industriais.

Os processos de tratamento deste tipo de efluentes são vários, destacando-se a incineração, o tratamento físico, biológico e químico. Estes processos de tratamento podem ser usados individualmente ou combinados. A selecção do tratamento a aplicar é específica para cada

efluente e, na maioria dos casos, está fortemente dependente de factores económicos (Kolaczowski et al 1999). Nos tratamentos químicos está incluída a oxidação por via húmida não catalítica (WAO) e catalítica (CWAO).

O tratamento por membranas (processo físico) é usado para purificar e concentrar simultaneamente águas residuais que contenham compostos orgânicos e inorgânicos, reduzem 20 a 50 vezes o volume de resíduos a tratar eventualmente por outro processo. A selecção da membrana depende das características do efluente em causa, natureza dos poluentes, concentração, temperatura e pH. Se o efluente for constituído por compostos de baixo peso molecular, a osmose inversa é a melhor opção (Luan & Plaisier 2004; Madaeni & Mansourpanah 2003). No entanto, devido ao elevado custo das membranas e da sua substituição, este processo pode tornar-se pouco atractivo. A adsorção em carvão activado é outro exemplo de tratamento físico e, pode constituir uma alternativa viável, se for possível a sua regeneração (Rodgers & Bunce 2001).

O tratamento biológico por lamas activadas é um dos processos mais usados para vários resíduos químicos devido à sua simplicidade e baixo custo. No entanto, a inibição dos microorganismos presentes no sistema de lamas activadas e a reduzida biodegradabilidade de alguns compostos orgânicos, leva a que os efluentes químicos a tratar não devam envolver elevadas concentrações de compostos orgânicos ($<10 \text{ g.L}^{-1}$). A maior desvantagem deste processo é a produção de elevadas quantidades de lamas, o que implica a destruição ou o acondicionamento das mesmas (Lin & Ho 1997). Uma variação do tratamento biológico é a fitoremediação. Neste caso são usadas plantas verdes na remoção de contaminantes da água e do solo. É pouco dispendioso e de reduzida manutenção e, normalmente tolera maiores concentrações de poluentes que os microorganismos. Uma desvantagem deste processo de tratamento é a sua inactividade nos países nórdicos durante o Inverno (Rodgers & Bunce 2001).

A incineração é um processo que permite tratar efluentes com uma elevada carga orgânica. No entanto, só é economicamente viável se o valor de CQO for superior a 300 g.L^{-1} devido aos elevados requisitos energéticos, aos problemas de corrosão e à libertação de produtos tóxicos para a atmosfera (Debellefontaine et al 1996; Imamura 1999).

Outros processos químicos de tratamento, denominados por processos avançados de oxidação, incluem a reacção de Fenton, a oxidação supercrítica e a ozonólise.

Os processos avançados de oxidação têm vindo a ser progressivamente utilizados para a degradação de matéria orgânica presente em efluentes, demonstrando uma elevada eficiência, sobretudo quando se trata da aplicação de métodos catalíticos e fotocatalíticos. Estes processos envolvem a geração de radicais hidroxilo ($\text{HO}^\bullet$) como intermediários reactivos, de elevado potencial de oxidação ($E^\circ=2,8 \text{ V}$), capazes de decompor não selectivamente

compostos orgânicos, inorgânicos e metálicos, formando produtos inócuos (Liou et al 2003; Rodgers & Bunce 2001). Os processos homogêneos ocorrem numa única fase e utilizam ozono, peróxido de hidrogénio ou reagente de Fenton como geradores de radicais hidroxilo. Os heterogêneos utilizam semicondutores como catalisadores (óxidos de calcogénios). A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxilo e a consequente oxidação dos compostos orgânicos presentes no efluente (Kavitha & Palanivelu 2005).

A oxidação supercrítica é uma tecnologia capaz de destruir uma vasta gama de resíduos orgânicos perigosos, a elevada pressão (200-250 bar) e temperatura (390-600°C). Existem estudos sobre a viabilidade deste processo, mas os elevados custos, maioritariamente energéticos, tornam-no economicamente desfavorável na maioria dos casos (Barner et al 1992; Perez et al 2004).

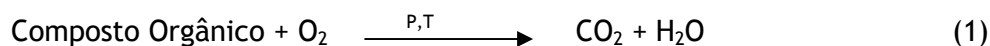
O tratamento de poluentes usando ultrasons provoca uma decomposição estrutural de alguns compostos químicos tóxicos, mas pode conduzir à geração de compostos de baixo peso molecular e de menor toxicidade. O uso desta técnica para a mineralização completa de compostos orgânicos não é economicamente atractiva, mas o processo pode ser integrado com outros tratamentos (Guo et al 2005).

A oxidação por via húmida é um processo de tratamento de efluentes que são demasiado diluídos para incinerar e demasiado concentrados para tratamento biológico (Luck 1996). Remove compostos orgânicos na fase líquida oxidando-os completamente a dióxido de carbono e água, usando como agente oxidante o oxigénio. É um processo extremamente limpo porque não envolve a formação de compostos nocivos e, se a oxidação for completa, os produtos finais são simplesmente água e dióxido de carbono. Os maiores inconvenientes da oxidação por via húmida são as elevadas pressões (5-200 bar) e temperaturas (120-320°C) necessárias para se atingir um grau de remoção significativo dos compostos orgânicos num intervalo de tempo razoável. Quando a temperatura ou o tempo de residência não são suficientes resulta uma oxidação parcial. Na maioria dos casos, formam-se compostos de baixo peso molecular, como ácidos carboxílicos, muito refractários a posterior oxidação (Bhargava et al 2006; Mishra et al 1995).

O processo de oxidação por via húmida foi patenteado pela primeira vez pela Zimmerman há mais de 50 anos e, dependendo da natureza do efluente a tratar, pode ser usado como único processo de tratamento ou como processo de pré-tratamento (Bhargava et al 2006). Neste processo a maior parte dos compostos é oxidada estequiometricamente e, uma vantagem da oxidação por via húmida é que a maioria dos contaminantes permanece em fase aquosa. O enxofre elementar é convertido em sulfatos, o fósforo em fosfatos, os halogénios a compostos halogenados, que em fase aquosa, formam sais inorgânicos e ácidos. O azoto pode

produzir amónia, nitratos, azoto elementar e óxidos nitrosos dependendo dos poluentes e das condições do processo. A maioria dos cianetos e dos compostos que contenham aminas originam amónia como um produto final estável (Genc et al 2002; Mishra et al 1995).

Genericamente, a oxidação por via húmida pode ser representada pela seguinte equação:



A utilização de oxigénio como fonte oxidante requer pressões e temperaturas elevadas de forma a aumentar a solubilidade do oxigénio na solução. A elevada pressão serve também para manter a água no estado líquido. Quando as condições de operação envolvem baixas temperaturas e pressões, são realçadas as vantagens económicas e de segurança do processo. No entanto, há uma diminuição na concentração de oxigénio na fase líquida e consequentemente uma menor transferência de massa (Kolaczowski et al 1999).

Em alternativa ao oxigénio podem ser usados como agentes oxidantes o peróxido de hidrogénio e o ozono, que originam radicais oxigenados, tipicamente oxidantes, muito reactivos e pouco selectivos. No entanto, são mais dispendiosos que o oxigénio.

No processo não catalítico de oxidação por via húmida, a oxidação ocorre num sistema heterogéneo gás-líquido e baseia-se nos seguintes passos (Gomes 2002):

- Transferência do oxigénio da fase gasosa para a interface gás-líquido;
- Dissolução do oxigénio na interface gás líquido;
- Transferência do oxigénio dissolvido da interface gás-líquido para o seio do líquido;
- Reacção química entre o oxigénio dissolvido e o substrato na fase líquida.

As elevadas pressões, temperaturas e o tempo necessário para alcançar uma oxidação completa dos compostos orgânicos presentes nas águas residuais, conduziram a uma considerável investigação no processo de oxidação catalítica por via húmida. A diversa composição dos efluentes industriais e, o objectivo de uma completa remoção dos compostos orgânicos resultou na procura e estudo de vários catalisadores (homogéneos e heterogéneos) nas últimas três décadas (Bhargava et al 2006).

A utilização de catalisadores na mesma fase que os reagentes simplifica a operação do reactor, tornando a transferência de massa e a cinética de reacção similares aos sistemas não catalíticos. No entanto, e apesar de eficientes, os processos de oxidação por via húmida que usam catalisadores homogéneos de metais de transição, principalmente os sais de cobre, têm a desvantagem de transferirem iões tóxicos para solução e requererem um passo posterior de remoção, ou de regeneração do catalisador (Kolaczowski et al 1999). O uso de catalisadores

heterogéneos tem a vantagem, de não ser necessário remover o catalisador da fase homogénea. Contudo, os catalisadores heterogéneos devem ser activos (elevadas conversões em tempo de reacção reduzidos), estáveis (não desactivarem facilmente) e resistentes às condições de operação em meio ácido características destes sistemas (Gomes 2002).

A oxidação por via húmida assistida por peróxido de hidrogénio (WPO) é um método adaptado da tradicional oxidação por via húmida. Embora usando o oxigénio molecular como agente oxidante, também é adicionada uma pequena quantidade de peróxido de hidrogénio para promover a formação de radicais e, por consequência, eliminar alguns problemas de transferência de massa. Há autores que consideram que este processo é uma adaptação da reacção de Fenton com uma temperatura de operação próxima dos 120°C (Debellefontaine et al 1996). No entanto, a ausência de catalisador neste processo de oxidação começa a ganhar interesse face a resultados recentemente reportados (Garcia-Molina et al 2005).

2.4 Mecanismo de Reacção

A química do processo de WAO assenta na formação de radicais livres oxidantes (Bhargava et al 2006). O radical hidroxilo tem um forte carácter electrofílico atacando o átomo de carbono do anel aromático com maior densidade electrónica. O ataque electrofílico do radical HO• ocorre numa determinada posição do anel aromático condicionado pela presença de dois substituintes nos nitrofenóis, nomeadamente as funções hidroxilo (—OH) e nitro (—NO₂).

A substituição nos compostos aromáticos é normalmente uma consequência do controlo cinético e, a função hidroxilo aumenta a densidade electrónica nas posições *orto* e *para*. Por outro lado, a função nitro é um substituinte repulsor de electrões.

De um modo geral, o ataque ocorre nos carbonos não substituídos do anel, formando dihidroxinitrobenzenos. De acordo com a figura 2, a acção combinada dos substituintes e a adição de radicais HO• conduzem à formação de radicais dihidroxidinitrociclohexadienil (A e D). Isto significa um decréscimo da reactividade molecular e um aumento de funções nitro nos compostos fenólicos (Apolinario et al 2008).

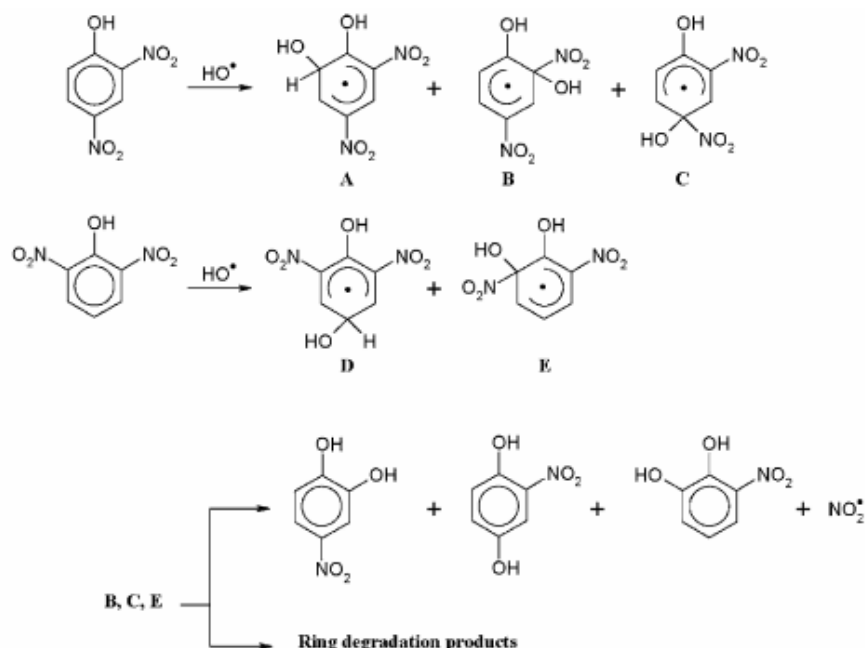


Figura 2 - Desnitificação induzida do 2,4- e 2,6-DNF seguindo um ataque electrofílico do radical $\text{HO}^\bullet$ (Passo inicial do processo de WAO)(Apolinario et al 2008).

Um mecanismo de degradação de nitrofenóis pelo processo de Fenton e Foto-fenton (Fig. 3) foi proposto por Kavitha et al. (2005). Apesar de o processo de degradação ser diferente, os passos iniciais são semelhantes, uma vez que, devido à presença dos substituintes hidroxilo e nitro, se formam nitrofenóis hidroxilados. Como consequência do ataque do radical $\text{HO}^\bullet$ estes primeiros nitrofenóis hidroxilados formam espécies com elevado teor de oxigénio que, sujeitas a um novo ataque do radical $\text{HO}^\bullet$, conduzem à abertura do anel aromático e à formação de compostos alifáticos, principalmente ácidos carboxílicos.

Vários autores investigaram os intermediários e produtos do processo de WAO identificando compostos como ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, acetaldeído e cetonas (Bhargava et al 2006).

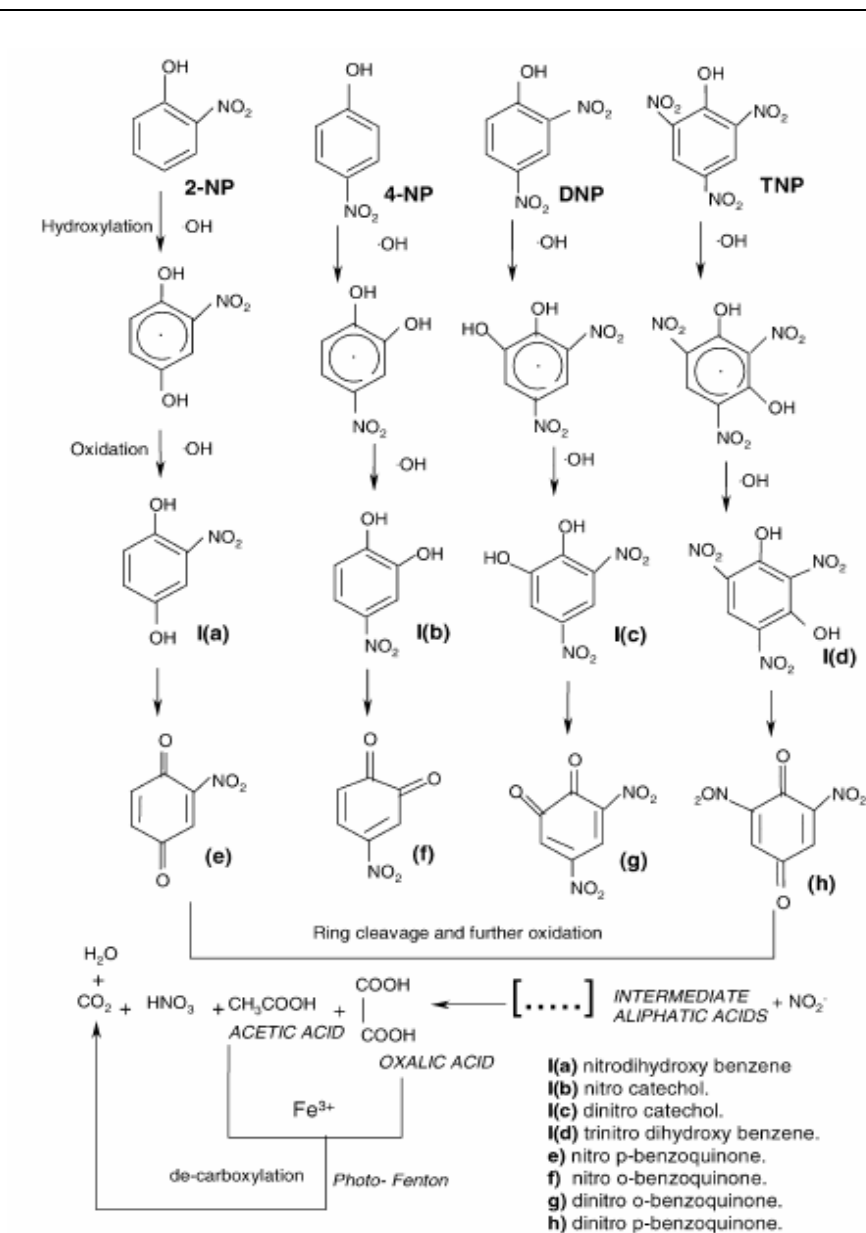


Figura 3 -Degradação de nitrofenóis por processo de Fenton e Foto-Fenton (Kavitha & Palanivelu 2005).

3 Parte Experimental

3.1 Reactor de Vidro

O reactor de vidro (Anexo 4) possui camisa de aquecimento e um volume de aproximadamente 0,8 L. Está equipado com um agitador de 3 lâminas, sensor térmico e um manómetro. A temperatura de operação é controlada pelo banho de aquecimento externo ao reactor.

3.2 Reactor de Alta Pressão

As reacções de WAO tiveram lugar num reactor Parr de alta pressão (Anexo 5) (Modelo 4523, Parr Instrumental Inc., IL, USA). Construído em aço inoxidável 316, este reactor possui um volume de 1 L. Está equipado com um agitador de 4 lâminas, sensor térmico, serpentina de arrefecimento e a manta de aquecimento externa. O controlador permite um ajuste da temperatura em $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. A pressão de operação é medida por um manómetro existente no reactor.

3.3 Métodos de Análise

3.3.1 Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (HPLC)

A concentração de cada composto foi seguida por um HPLC da Hitachi Elite LaChrom equipado com um detector de Diode Array (L-2455), uma coluna de fase reversa Purospher Star RP-18e (5 μm) e uma bomba (L-2130) a operar a um caudal de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

O método de análise é isocrático e é constituído por uma mistura de iguais quantidades de acetonitrilo e uma solução de 25 mM de hidrogenofosfato de potássio. O tempo de corrida é de 10 minutos.

De modo a obter cromatogramas com picos visíveis e de área apreciável, o detector de diodos (DAD) foi programado para analisar os compostos no seu comprimento de onda de máxima absorção: MNB a 262 nm e, DNFA e TNFA a 360 nm. Nos ensaios de HPLC-DAD os comprimentos de onda, mínimo e máximo, seleccionados para o detector foram, respectivamente, 220 e 400 nm.

3.3.2 Teor de Cloretos, Nitratos e Sulfatos

Para avaliar a mineralização dos compostos, o teor de cloretos, nitratos e sulfatos foi medido por cromatografia iônica. O sistema Dionex DX100 é constituído por uma coluna IonPac AS4A-SC (4x250 mm). O eluente é constituído por iguais quantidades de soluções de hidrogenocarbonato de sódio (1,70 mM) e carbonato de sódio (1,80 mM). O caudal é de 1 mL.min⁻¹. Os teores de cloretos, nitratos e sulfatos foram lidos no sistema de aquisição de dados ligado ao aparelho.

3.3.3 Teor de Carbono Orgânico Total (TOC)

A determinação do TOC foi efectuada num aparelho Shimadzu TOC-5000. O modo de funcionamento deste sistema assenta na oxidação catalítica das amostras a dióxido de carbono a uma temperatura de 700°C num leito de catalisador de platina. Após essa etapa, o dióxido de carbono é transportado por uma corrente de ar até ao espectrómetro de infravermelho que determina a concentração de dióxido de carbono presente, sendo esta correlacionada com o Carbono Total (CT). Numa segunda fase, a amostra é injectada no aparelho, sendo acidificada com ácido fosfórico, o que permite converter os carbonatos e bicarbonatos em dióxido de carbono, que posteriormente é quantificado por espectrometria de infravermelho. Esta última determinação corresponde ao Carbono Inorgânico (CI) presente na amostra. A concentração de TOC é obtida através da diferença entre o CT e o CI. As amostras foram filtradas e diluídas por conveniência e análise.

3.3.4 Caracterização dos sólidos

Para caracterizar os sólidos obtidos nos diferentes ensaios e, analisar as diferenças e semelhanças entre eles, realizou-se uma espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier no modo de reflectância difusa (DRIFT). O espectrofotómetro Nicolet 510P possui um sistema de aquisição de dados que converte a reflectância em unidades equivalentes Kubelka-Munk. A teoria de Kubelka-Munk utiliza uma função que varia linearmente com a concentração (numa gama limitada de concentrações) e que corresponde ao quociente da coeficiente molar de absorção pelo coeficiente de dispersão da amostra, assumindo que esta tem uma espessura infinita. Do ponto de vista formal, as suas unidades são equivalentes às unidades de absorção molar.

3.3.5 Cromatografia Gasosa (GC)

A fase orgânica obtida na destilação do efluente rico foi analisada por cromatografia gasosa. Este sistema possui um detector por ionização de chama e uma coluna CP Sil 19CB (2 μm). A fase móvel é constituída por hélio a um caudal de 1,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A amostra foi injectada directamente no aparelho e as percentagens dos diferentes compostos foi reportada para o sistema de aquisição de dados.

3.3.6 Carência Química de Oxigénio (CQO)

Devido ao facto de a WAO ser assistida por peróxido de hidrogénio e este não ser consumido completamente nos ensaios realizados, vai ser contabilizado na medição de CQO, que permite determinar a quantidade de matéria orgânica total presente num determinado efluente. Deste modo, os valores encontrados deste parâmetro não traduzem o valor real de quantidade de matéria orgânica, à excepção das amostras iniciais.

A CQO, pelo motivo referido, não permitiu avaliar a diminuição da carga orgânica nos ensaios realizados.

3.4 Destilação do Efluente Rico à Pressão Atmosférica

Para remover o MNB do efluente rico realizou-se, sempre que necessário, uma destilação à pressão atmosférica. Num balão de destilação colocou-se o efluente e procedeu-se ao seu aquecimento num banho de óleo. Controlou-se a temperatura do banho e do efluente a destilar. Foram recolhidas amostras periodicamente para determinar a quantidade de MNB presente no efluente. A destilação termina quando se verifica que a quantidade de MNB no efluente rico era inferior a 0,050 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

As dimensões reduzidas do balão de destilação conduziram à realização de várias destilações (Anexo 3), pelo que se apresentam os valores médios dos resultados (Tabela 2). É de salientar que o efluente rico usado nos ensaios não foi sempre o mesmo. Esta variação deve-se ao facto de o efluente em estudo ser um efluente real, cuja composição está fortemente dependente das condições de produção do MNB.

Tabela 2 - Valores médios de concentração inicial (C_i) e após destilação (C_d) para os diferentes compostos.

	MNB	DNF	TNF
C_i (g.L ⁻¹)	14,621	23,156	13,718
C_d (g.L ⁻¹)	0,029	35,994	20,318

A redução de MNB foi de 99,8% e, verificou-se um aumento de concentração médio de 50% de DNFA e TNFA. A análise da composição da fase orgânica do destilado por cromatografia gasosa indica a presença de 98,770 e 1,226% de MNB e de Benzeno (BZ), respectivamente, e quantidades vestigiais de Anilina e de Dinitrobenzeno (DNB).

4 Resultados e Discussão

4.1 Experiências Preliminares

O objectivo dos ensaios preliminares, realizados no reactor de vidro, foi investigar a operatividade do equipamento disponível e a melhor forma de manusear o efluente rico. Verificaram-se algumas falhas e limitações no que diz respeito à pressão, temperatura e amostragem.

O simples facto de o reactor ser de vidro obrigava, por segurança, a aliviar a pressão sempre que esta era superior a 2-3 bar. Com este procedimento o CO_2 formado era removido não permitindo que se acumulasse no sistema. Além disso, verificaram-se algumas fugas no reactor, levando a que a operação a uma pressão superior à pressão atmosférica fosse realizada com um caudal de ar constante.

A recolha de amostras não pôde ser feita pela saída existente na base do reactor, uma vez que a tubagem era demasiado comprida provocando perdas significativas de solução. Outro problema consistia no possível entupimento devido à baixa temperatura.

Relativamente à temperatura no reactor esta não deveria ultrapassar os 120°C porque os suportes de teflon existentes no reactor poderiam ficar maleáveis.

4.1.1 Reacção do Dinitrofenolato de Amónia a Baixa Pressão

Para observar a decomposição do DNFA colocou-se 240 mL de uma solução a 0,5% (w/w) deste composto num reactor de vidro com camisa de aquecimento (banho a 100°C). Procedeu-se à elevação da temperatura da solução a cerca de 94°C e adicionaram-se 10 mL de H_2O_2 . Pressurizou-se o reactor com ar comprimido a uma pressão de 2 bar. Uma vez que o reactor possuía algumas fugas, a pressurização foi realizada a caudal constante ($0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Passados 15 minutos após a adição do peróxido de hidrogénio começou a observar-se a formação de bolhas na solução, provavelmente resultantes da libertação de CO_2 , e um ligeiro aumento da temperatura e da pressão. A temperatura máxima medida foi de 96°C , para uma pressão aproximada de 2 bar. A falta de rigor na determinação da pressão deveu-se não só às fugas existentes no reactor, mas também ao facto de se ter de ajustar manualmente a pressão de modo a não ultrapassar 4 bar, já que se tratava de um reactor de vidro.

A degradação do DNFA foi de 70% ao fim de 5 horas de reacção. Contudo, verificou-se que, ao fim de 1,5 horas a degradação já era cerca de 65%.

Este ensaio, realizado em condições pouco rigorosas, teve como principal objectivo observar o comportamento da reacção ao longo do tempo e adquirir algum controlo no manuseamento do efluente rico destilado.

4.1.2 Oxidação do Efluente Rico destilado

Este ensaio permitiu observar a evolução da cor da reacção ao longo do tempo, que de cor de laranja evoluiu para castanho escuro e gradualmente foi ficando mais clara até atingir uma cor amarelada; e a formação de CO_2 após a adição do peróxido de hidrogénio. A mudança de cor ocorreu passadas aproximadamente 5 horas de reacção, indicando que a destruição do TNF já teria ocorrido, composto responsável por grande parte da cor do efluente rico. Esta destruição foi comprovada pela análise de uma amostra por HPLC-DAD.

4.1.3 Oxidação a Baixa Pressão

O ensaio (0) realizado à pressão atmosférica e à temperatura de 95°C , com uma concentração de 120 g.L^{-1} de H_2O_2 , mostra que ao fim de 4 horas de reacção, há uma degradação de 84,4% e 96,0% de DNFA e TNFA, respectivamente. Face a estes resultados, realizaram-se ensaios para avaliar a eficiência do processo a uma pressão mais elevada (ensaio 1), a uma menor concentração de H_2O_2 (ensaio 2) e a uma temperatura mais elevada (ensaio 3) (Tabela 3).

Em todos os ensaios o controlo da pressão no reactor foi deficiente, por motivos mencionados anteriormente. Considerou-se $t=0$ a altura em que se adicionou o peróxido de hidrogénio.

Tabela 3 - Condições operatórias e remoção final para os ensaios realizados no reactor de vidro.

Ensaio	$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	T ($^\circ\text{C}$)	P _{ar} (bar)	Remoção DNF (%)	Remoção TNF (%)	Tempo reacção (min)
0	120	95	1	84,4	96,0	240
1			2	75,6	87,0	
2	20	95	2	64,8	37,2	
3	120	100	1	63,3	77,8	

Para uma melhor compreensão do evoluir da reacção, representou-se graficamente (Fig. 4) a remoção medida para cada ensaio ao início ($t=0$) a 1, 2 e 4 horas.

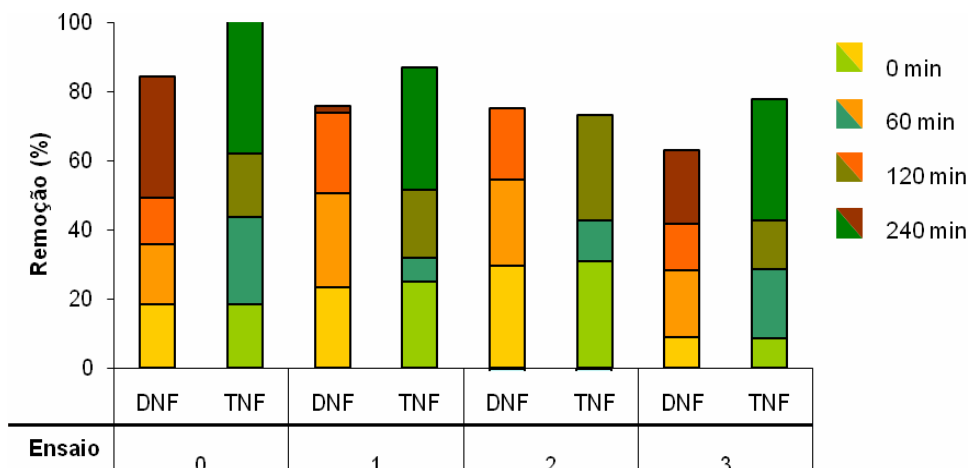


Figura 4 - Remoção do DNF e do TNF para os ensaios realizados no reactor de vidro.

O ensaio 1 mostra que o aumento da pressão não favorece o processo, tornando-o mais lento. Um aumento de pressão aumenta a quantidade de oxigénio na fase líquida, pelo que a remoção deveria ser superior ou pelo menos manter-se. Este resultado pode ser explicado por algumas fugas ainda existentes no equipamento.

A diminuição da concentração de H_2O_2 sugere uma menor degradação dos compostos fenólicos, pelo que, deve realizar mais ensaios, de modo a estudar a influência deste parâmetro na reacção.

O aumento da temperatura sugere uma diminuição na degradação dos compostos fenólicos. Este resultado é também contrário ao esperado. A temperatura é também um parâmetro importante na reacção de oxidação, mostrando a necessidade de se realizarem mais ensaios a diferentes temperaturas. Além disso, um aumento de $5^\circ C$ poderá não ser significativo.

Os ensaios realizados são assim pouco conclusivos, mas evidenciam a necessidade de operar em condições de pressão e temperatura mais severas.

4.2 Oxidação (WPO) em Reactor de Alta Pressão

A inexistência de uma câmara de pressurização e o facto de a pressão máxima de ar existente ser de 4 bar, colocaram algumas limitações aos ensaios a realizar. Idealmente, deveria aquecer-se o efluente rico até à temperatura pretendida (pré-aquecimento); atingida esta temperatura, deveria pressurizar-se o reactor com ar e adicionar-se o peróxido de hidrogénio. Nesse momento seria considerado o início de reacção ($t=0$).

Face às limitações existentes, adoptou-se o seguinte procedimento: colocou-se o efluente rico no reactor, adicionou-se o peróxido de hidrogénio e fechou-se o reactor; iniciou-se a agitação, pressurizou-se e ligou-se o aquecimento. Considerou-se o início de reacção ($t=0$) quando a temperatura desejada foi atingida. No entanto, recolheram-se amostras antes de se alcançar essa temperatura, uma vez a reacção real já se teria iniciado.

4.2.1 Efeito da Quantidade de Peróxido de Hidrogénio

De forma a analisar o efeito da quantidade de peróxido de hidrogénio a 50% (w/w) na degradação do efluente rico, foram testadas quatro concentrações distintas (20, 46, 71 e 120 g.L⁻¹) deste agente oxidante.

A temperatura de operação foi de 200°C e a pressão de ar de 4 bar, o que corresponde a uma pressão de oxigénio de 0,8 bar. O tempo necessário para se atingir a temperatura de operação, pré-aquecimento, foi de 30 minutos.

Na figura 5, é apresentado o valor de remoção para o DNF e para o TNF para as diferentes concentrações de H₂O₂, para 0, 30, 60 e 120 minutos.

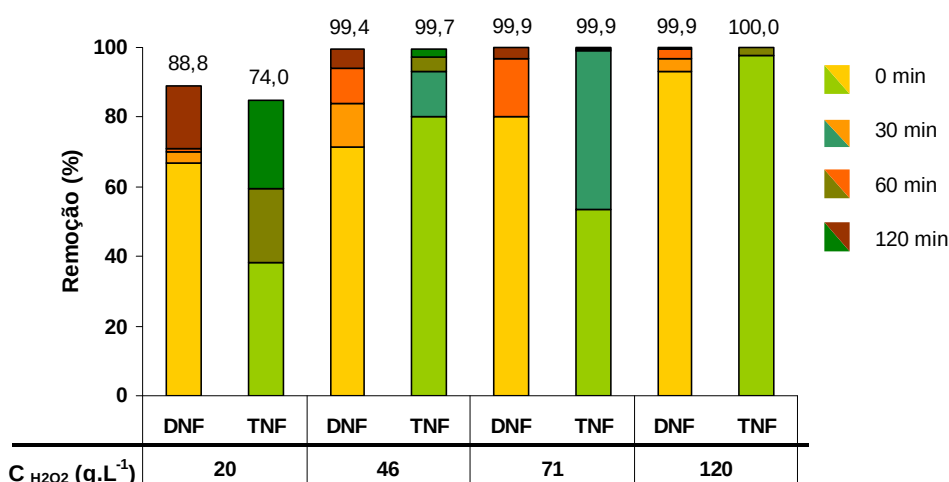


Figura 5 - Remoção do DNF e do TNF para as diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.

À excepção do primeiro ensaio ($C_{H_2O_2}=20$ g.L⁻¹), obtiveram-se remoções superiores a 99% para o DNF e TNF ao fim de 120 minutos de reacção. Usando a concentração mais elevada de H₂O₂, é possível obter uma remoção superior a 90% logo na fase de pré-aquecimento. Face ao aspecto da solução final (Fig. 6) e à semelhança dos valores de remoção dos ensaios, considerou-se que o melhor resultado é o que utiliza a concentração de H₂O₂ de 71 g.L⁻¹.

Contudo, observou-se a formação de sólidos de cor escura (Fig. 7) mais predominantes com a diminuição da quantidade de H_2O_2 (46 e 20 g.L^{-1}).



Figura 6 - Aspecto das soluções retiradas do reactor após a realização dos ensaios de oxidação, para uma concentração de H_2O_2 de 120, 71 e 46 g.L^{-1} (da esquerda para a direita, apenas a de 46 g.L^{-1} foi filtrada).



Figura 7 - Sólidos formados no ensaio com uma concentração de H_2O_2 de 46 g.L^{-1} .

Com vista a avaliar a extensão da reacção em termos de degradação total dos substratos e dos intermediários deles derivados, foi quantificada a redução do TOC na presença de menor e da maior concentração de peróxido de hidrogénio, tendo-se obtido reduções de 55,5 e 96,5%, respectivamente.

Foi também quantificado o teor de nitratos e sulfatos (Tabela 4), tendo-se observado em todos os ensaios um aumento destes compostos. Foi definida uma grandeza adimensional designada de formação, obtida pela razão entre a concentração final e a concentração inicial.

Tabela 4 - Valores de concentração inicial (C_i) e após reacção (C_f) e respectiva formação de nitratos e sulfatos para os diferentes ensaios.

Ensaio	Nitratos			Sulfatos		
	C_i (g.L^{-1})	C_f (g.L^{-1})	Formação	C_i (g.L^{-1})	C_f (g.L^{-1})	Formação
$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 20 \text{ g.L}^{-1}$	0,124	27	218,6	0,661	83	125,6
$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 46 \text{ g.L}^{-1}$	0,058	54	939,1	0,748	146	195,2
$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 71 \text{ g.L}^{-1}$		53	921,7		125	167,1
$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 120 \text{ g.L}^{-1}$	0,124	53	429,1	0,661	158	239,0

4.2.2 Efeito da Temperatura de Reacção

Foram testadas quatro temperaturas distintas (120, 150, 180 e 200°C) na degradação do efluente rico.

Como a composição do efluente rico usado nas experiências não é constante, em vez de se fixar a concentração de H_2O_2 , fixou-se a razão número de moles de nitrofenóis/número de moles de peróxido (R) no valor em que foi realizado o ensaio de 71 g.L^{-1} a $T = 200^\circ\text{C}$, $R = 1$ (Tabela 5).

Tabela 5 - Condições experimentais para os ensaios a diferentes temperaturas.

Ensaio #	T (°C)	P _T (bar)	P O ₂ (bar)	C _{H2O2} (g.L ⁻¹)	R (n _{nitrofenóis} /n _{H2O2})
1	120	4	0,8	55,7	1
2	150			69,8	
3	180			55,7	
4	200			71,4	

Contrariamente ao ensaio anterior, onde o tempo de pré-aquecimento era constante, nesta sequência de ensaios, esse tempo diminui com a diminuição da temperatura. Assim, para 200, 180, 150 e 120°C o tempo de pré-aquecimento é, respectivamente, 30, 25, 18 e 15 minutos.

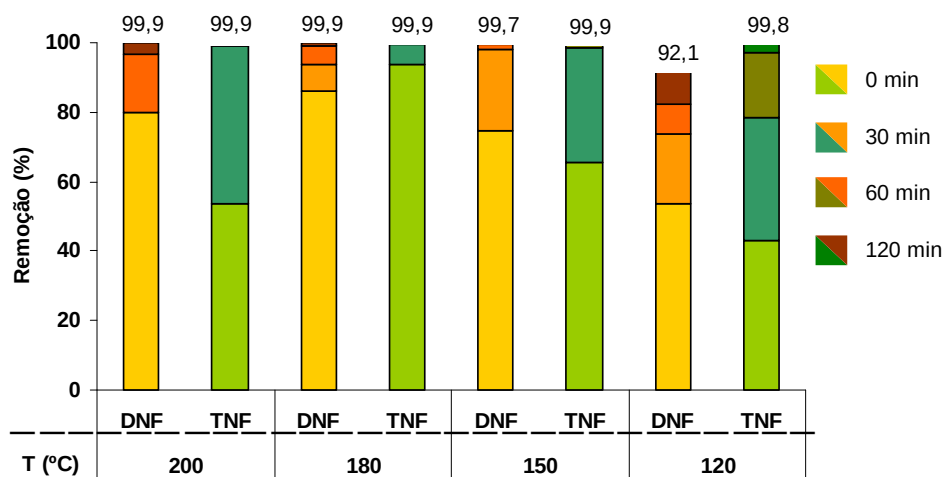


Figura 8 - Remoção do DNF e do TNF para as diferentes temperaturas.

A figura 8 mostra que todos os ensaios revelaram remoções elevadas, superiores a 92%, no entanto, o aspecto da solução final é bastante diferente, havendo uma maior formação de sólidos e um escurecimento da solução com a diminuição da temperatura.

4.2.3 Variação da Temperatura ao Longo da Reacção

Para avaliar a influência da variação da temperatura ao longo da reacção, fez-se uma variação da temperatura em patamares. O procedimento, semelhante ao dos ensaios anteriores, consistiu em deixar durante 10 minutos a reacção a 120, 150, 180, 200 e 220°C. O tempo de aquecimento entre patamares foi de 5 a 8 minutos (Fig. 9).

Verificou-se que grande parte da remoção ocorre nos primeiros 30 minutos de reacção.

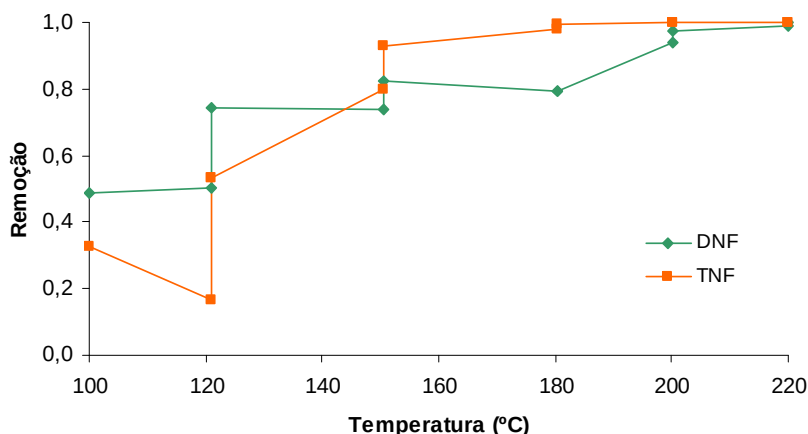


Figura 9 - Remoção do DNF e do TNF em função da temperatura.

4.3 Oxidação (WO) em Reactor de Alta Pressão

Nos ensaios seguintes foi usado oxigénio molecular (O_2) em vez de ar comprimido tendo-se variado a pressão total deste agente oxidante.

4.3.1 Efeito da Pressão de Oxigénio na Ausência de H_2O_2

O efeito da presença de oxigénio na degradação do efluente rico foi avaliado à volta da variação da pressão total deste agente oxidante: 2, 4, 6 e 8 bar.

Estes ensaios foram realizados na ausência de peróxido de hidrogénio e à temperatura de 200°C. O tempo de pré-aquecimento foi de 30 minutos (Fig. 10).

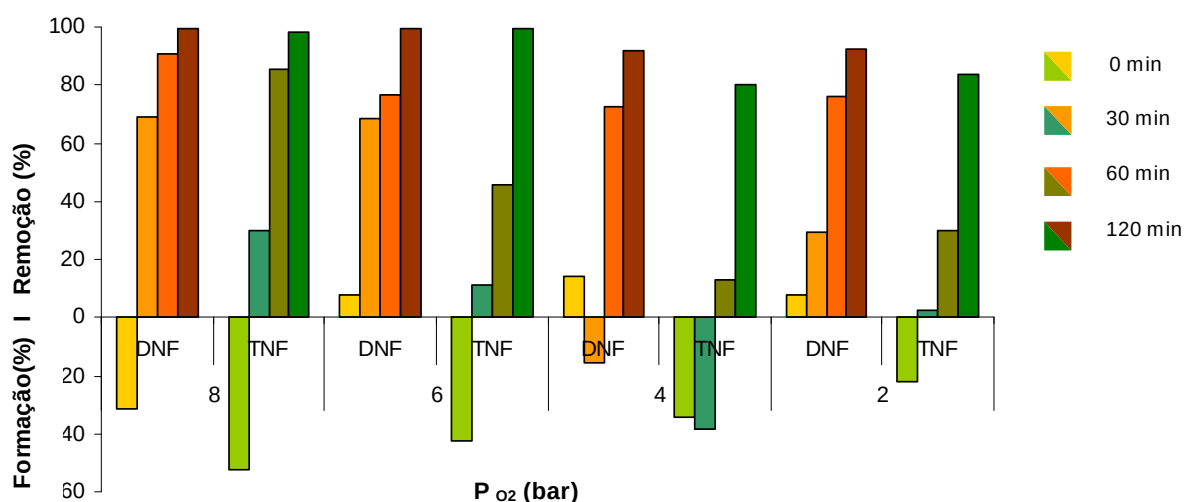


Figura 10 - Remoção/Formação do DNF e do TNF para as diferentes pressões de oxigénio.

Verificou-se em todos os ensaios a formação de sólidos e, como mostra a figura anterior, há formação de alguns compostos nos minutos iniciais de reacção.

Enquanto que para o DNF não há nenhuma tendência no que diz respeito à sua formação com a variação da pressão, é visível o aumento da formação do TNF com o aumento de pressão, nos minutos iniciais de reacção.

Os resultados finais em termos de degradação dos compostos a 6 e a 8 bar são semelhantes. Apesar das elevadas remoções ao fim de 120 minutos para o DNF e TNF, a cor final de todas as soluções é escura e existe um ligeiro aumento da quantidade de sólidos com a diminuição da pressão. Relativamente ao teor de carbono orgânico total, os valores de remoção encontram-se na tabela 6.

Tabela 6 - Valores de redução de TOC para os ensaios a diferentes pressões totais de oxigénio.

P _{O2} (bar)	Redução TOC (%)
2	88,0
4	83,4
6	93,0
8	85,4

4.3.2 Efeito da Temperatura de Reacção na Ausência de H_2O_2

O objectivo deste ensaio é avaliar o efeito da temperatura na degradação dos nitrofenóis sem o uso de peróxido de hidrogénio. Dada a semelhança entre os resultados finais realizados a 8 e 6 bar, a variação da temperatura foi realizada para a pressão de oxigénio mais baixa.

Na figura 11 é possível analisar a evolução da concentração dos compostos a 150 e 200°C.

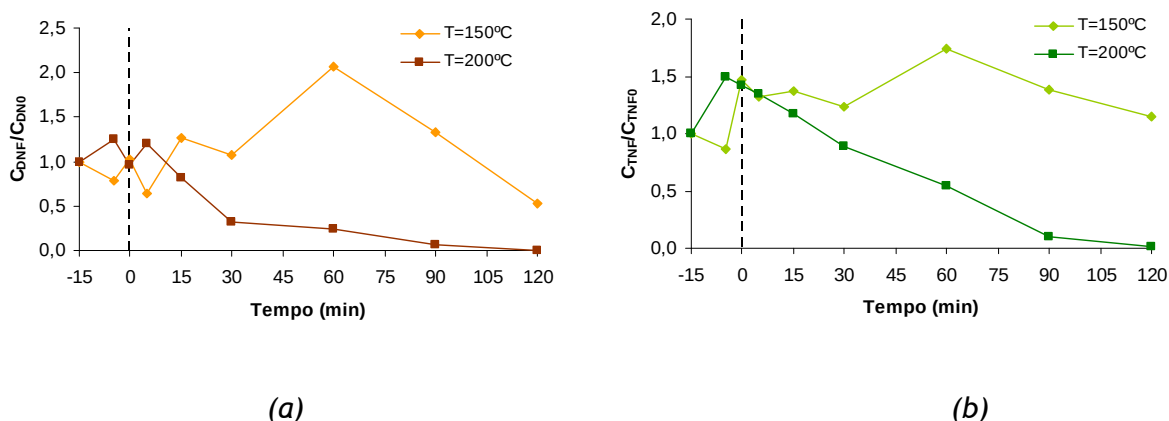


Figura 11 - Evolução da concentração do DNF (a) e do TNF (b) a 150 e 200°C.

Analisando a figura anterior é possível verificar que a temperatura a 200°C é mais eficaz a remover o DNF e o TNF. A 150°C a degradação dos compostos é lenta, não se obtendo a degradação do TNF e uma degradação de 48% do DNF, ao fim de 120 minutos.

Comparando os resultados obtidos com os resultados na presença de peróxido de hidrogénio, nota-se uma diminuição na degradação final dos compostos a 150°C e, uma conversão mais lenta para as temperaturas estudadas sem peróxido de hidrogénio. No entanto, há que ter algum cuidado quanto a esta conclusão, uma vez que os ensaios foram realizados a diferentes pressões de oxigénio.

4.3.3 Efeito da Pressão de Oxigénio na Presença de Peróxido de Hidrogénio

Para avaliar o efeito da pressão de oxigénio na presença de peróxido de hidrogénio foram realizadas três séries de ensaios.

A primeira série foi realizada a 200°C e com $R=1$ ($[H_2O_2]$ -69,0 g.L⁻¹), a 2 e 4 bar de pressão de oxigénio.

Já se tinha verificado anteriormente que com uma pressão parcial de oxigénio de 0,8 bar, $R=1$ e a 200 °C a remoção dos compostos era de 99,9%. Um aumento da pressão tornou a degradação dos compostos ligeiramente mais rápida, como se pode observar na figura 12.

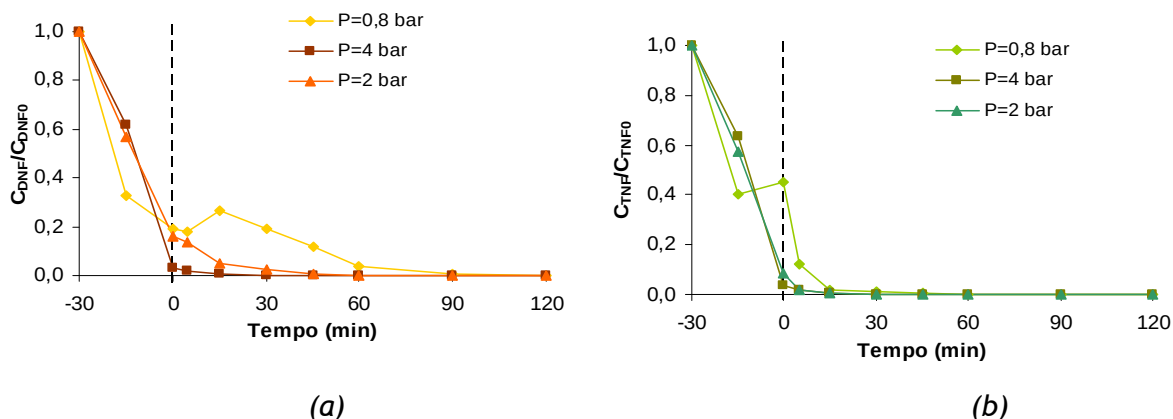


Figura 12 - Evolução da concentração do DNF (a) e do TNF (b) a 0,8, 2 e a 4 bar.

Mais uma vez, exceptuando a degradação do TNF a 0,8 bar, verificou-se que na fase de pré-aquecimento ocorre uma remoção superior a 80%. Não se verificou a formação de sólidos.

Na segunda série de ensaios aumentou-se o valor de R para 2, para se tentar otimizar a quantidade a usar de peróxido de hidrogénio. A temperatura de operação foi de 200°C. Na figura 13 é possível analisar a evolução da concentração do DNF e do TNF a 2, 4, 6 e 8 bar.

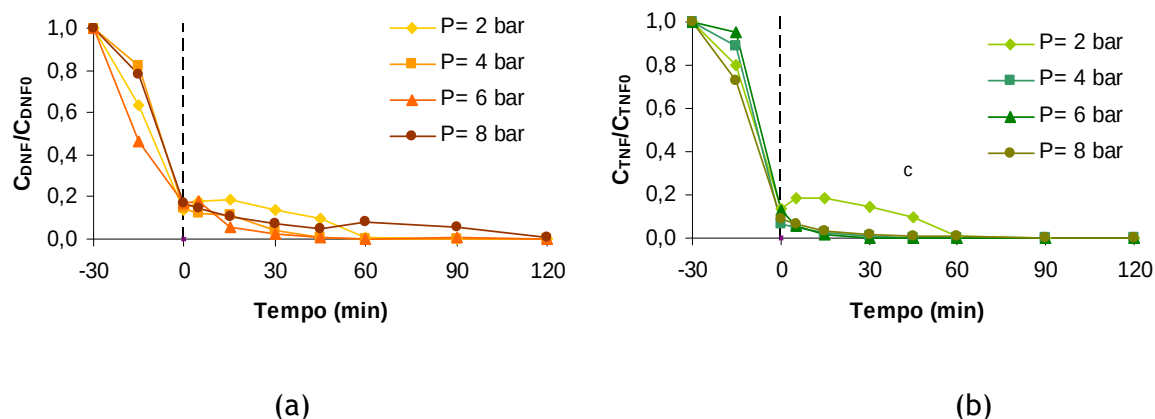


Figura 13 - Evolução da concentração do DNF (a) e do TNF (b) a 2, 4, 6 e 8 bar.

Da análise da figura 13 é possível concluir que a evolução da concentração dos diferentes ensaios é semelhante e, que o aumento da pressão de oxigénio não é determinante para uma maior degradação dos compostos, na presença de peróxido de hidrogénio. A degradação do TNF, à excepção do ensaio realizado a 2 bar, é quase completa ao fim de 15 minutos e, verifica-se uma quase sobreposição das curvas para os ensaios realizados a 4, 6 e 8 bar. Na

degradação do DNF tal não se verifica, observam-se pequenas diferenças no comportamento das curvas, e uma remoção quase completa ao fim de 45 minutos para os ensaios realizados a 4 e 6 bar.

No que diz respeito ao teor de carbono orgânico total, os resultados foram idênticos, obtiveram-se reduções de 88% para 2, 4, e 8 bar e 89% para 6 bar.

Verificou-se a formação de nitratos e sulfatos. Os valores obtidos para os diferentes ensaios encontram-se na tabela 7:

Tabela 7 - Valores de concentração inicial (C_i) e após reacção (C_f) e respectiva formação de nitratos e sulfatos para os diferentes ensaios.

Ensaio	Nitratos			Sulfatos		
	C_i (g.L ⁻¹)	C_f (g.L ⁻¹)	Formação	C_i (g.L ⁻¹)	C_f (g.L ⁻¹)	Formação
P= 2 bar		51,936	1385		146,839	205
P= 4 bar	0,038	50,567	1348	0,717	146,727	205
P= 6 bar		51,751	1380		148,479	207
P= 8 bar	0,089	52,148	589	1,472	158,563	108

Os sólidos obtidos nesta série de ensaios foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier no modo de reflectância difusa (DRIFT). Os espectros obtidos encontram-se na figura 14:

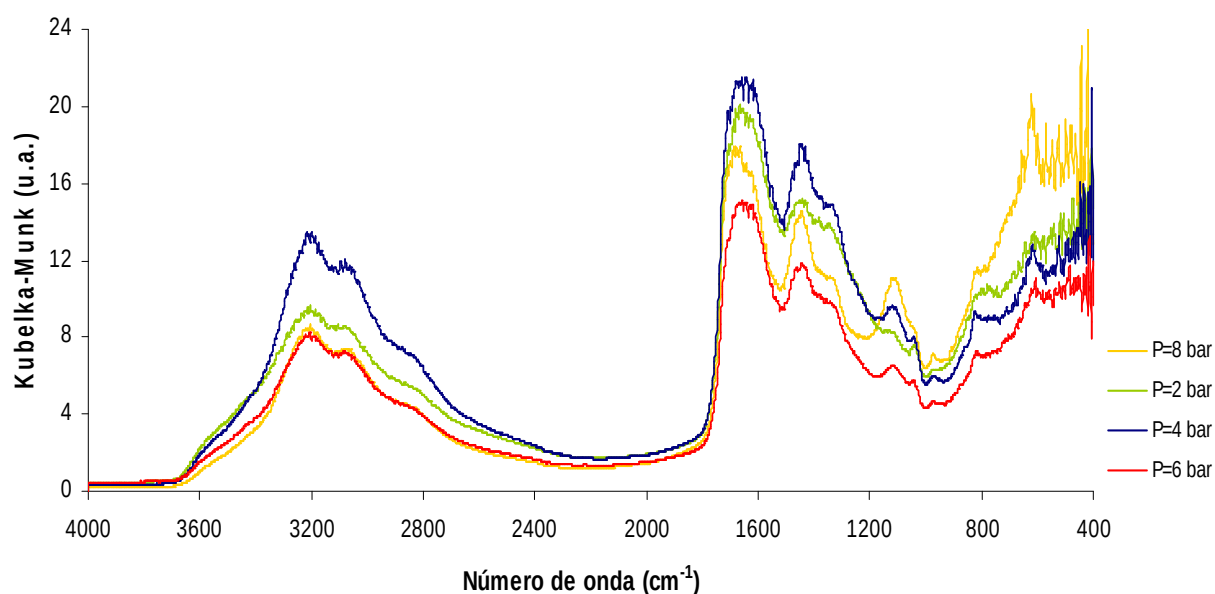


Figura 14 - Espectro de IV dos ensaios realizados a 2, 4, 6 e 8 bar.

O espectro de IV obtido por DRIFT mostra apenas a frequência dos grupos funcionais existentes no material em análise. Conhecendo o tipo de compostos iniciais, nitroaromáticos, e sabendo que a sua degradação, se não for completa, origina compostos de cadeia aberta, é possível inferir sobre as ligações existentes no material em análise.

Observando os espectros destaca-se a existência de quatro bandas: a 3220 cm^{-1} , típica da ligação O-H, a 1650, 1450 e a 1130 cm^{-1} .

No espectro de Infravermelho, a intensidade da banda de alongamento C=C depende da posição de ligação da molécula. De um modo geral a intensidade da vibração de alongamento encontra-se entre $1680\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$.

A intensidade da banda de ligação C-OH nos ácidos carboxílicos encontra-se entre $1450\text{-}1395\text{ cm}^{-1}$. Pelo que a banda encontrada a 1450 cm^{-1} poderá corresponder à vibração desta ligação.

A intensidade da banda de alongamento, C-N, dos compostos nitroaromáticos encontra-se, de acordo com estudos mais recentes, entre $1177\text{-}865\text{ cm}^{-1}$, devido ao acoplamento entre as vibrações C-N e as vibrações do anel. A banda de 1130 cm^{-1} é assim correspondente à ligação C-N. No espectro é possível observar que, esta banda, ou o composto que a origina, aumenta com o aumento da pressão (Lin-Vien 1991).

Na terceira série de ensaios aumentou-se novamente o valor de R para 3, para se observar a eficiência de remoção dos compostos com uma menor quantidade de peróxido de hidrogénio. A temperatura de operação foi de 200°C . Na figura 15 é possível analisar a evolução da concentração do DNF e do TNF a 6 e 8 bar, para os diferentes valores de R.

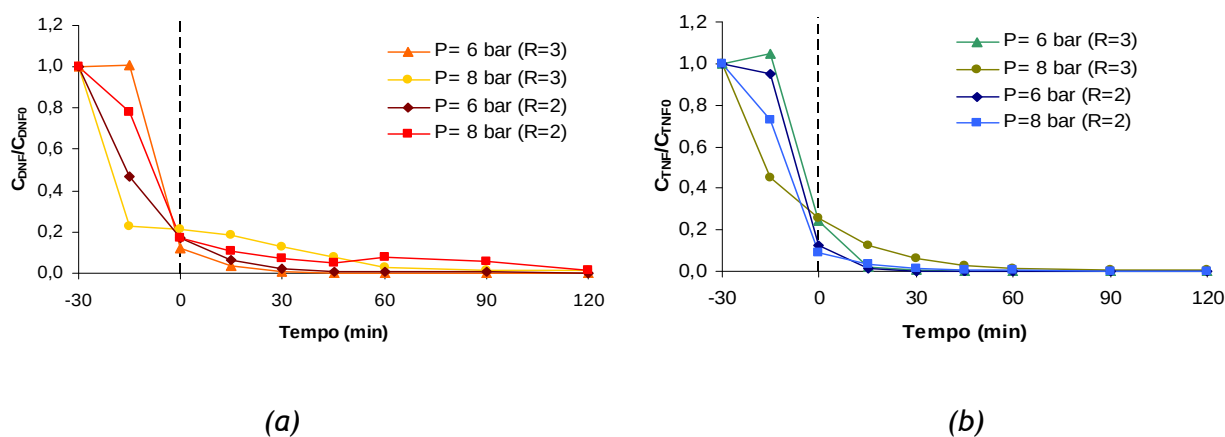


Figura 15 - Evolução da concentração do DNF (a) e do TNF (b) a 6 e 8 bar, para valores de R de 3 e 2.

Analisando a figura anterior, verifica-se a semelhança de resultados para os diferentes valores de R, principalmente na degradação do TNF.

Apesar de já se ter concluído que os valores de pressão de oxigénio estudados não são determinantes na degradação dos compostos, um menor valor de pressão e uma menor quantidade de H_2O_2 , deveriam indicar uma menor degradação ou uma degradação mais lenta dos compostos, o que, de acordo com a figura 15b, não se verifica. Os resultados obtidos sugerem que o melhor ensaio, em termos de degradação dos compostos, foi o que usou uma pressão de oxigénio de 6 bar e $R=3$.

A redução do valor de carbono orgânico total, para 6 e 8 bar com $R=3$ foi de 88%. Verificou-se a formação de sólidos e de elevadas quantidades de nitratos e sulfatos.

4.3.4 Efeito da Temperatura de Reacção

Foram testadas três temperaturas distintas (150, 180 e 200°C) na degradação do efluente rico. A pressão de oxigénio usada foi de 8 bar e o valor de R de 3.

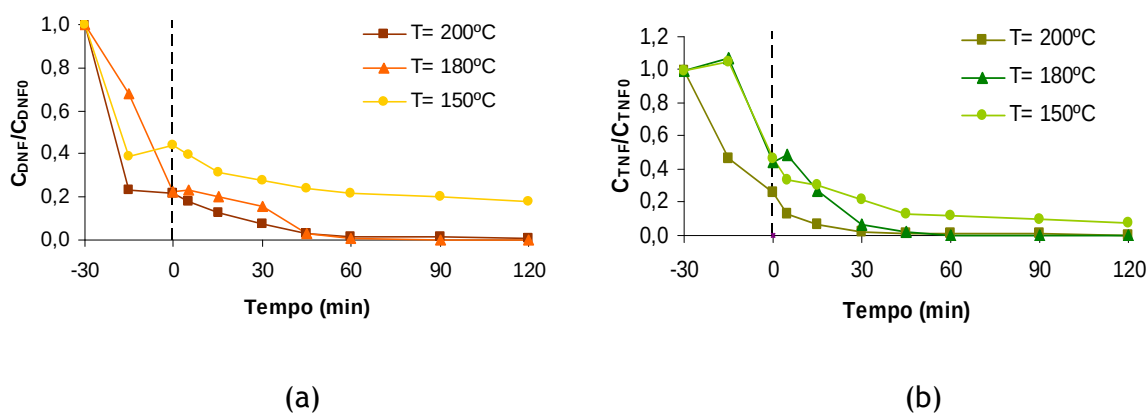


Figura 16 - Evolução da concentração do DNF (a) e do TNF (b) a 150, 180 e 200°C.

Pela análise da figura 16, é possível verificar que a 150°C a remoção dos compostos não é completa, apresentando remoções de 82 e 92%, para o DNF e TNF, respectivamente. Um incremento de 30°C já permite obter a remoção completa dos compostos, bem como a temperatura de 200°C.

No que diz ao teor de carbono orgânico total, obtiveram-se reduções de 66, 84 e 88% para 150, 180 e 200°C, respectivamente.

A proximidade de resultados entre 180 e 200°C, em termos de degradação e de remoção de TOC, sugere que a melhor temperatura de operação será a 180°C.

Mais uma vez, verificou-se a formação de sólidos em todos os ensaios. A 150°C a solução final apresentou um aspecto pastoso, muito diferente de todos os ensaios realizados anteriormente.

Os sólidos obtidos foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier no modo de reflectância difusa (DRIFT). Os espectros obtidos encontram-se na figura 17:

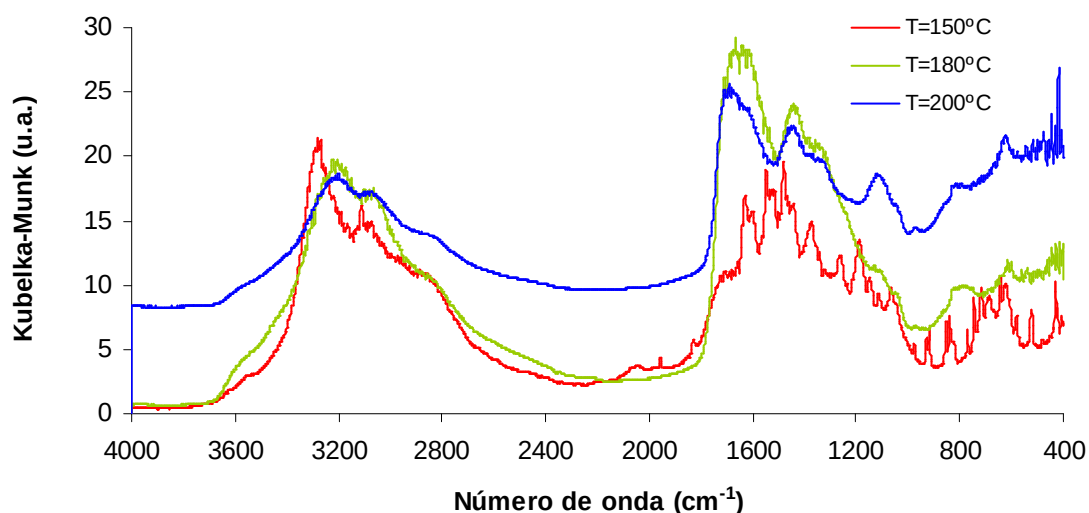


Figura 17 - Espectro de IV dos ensaios realizados a 150, 180 e 200°C.

A análise dos espectros presentes na figura 17, referentes aos ensaios realizados a 150, 180 e 200°C, é semelhante à análise dos ensaios realizados a diferentes pressões de oxigénio.

É visível em todos os espectros a existência de uma banda a 3220 cm⁻¹, típica da ligação O-H e, destaca-se, para as temperaturas de 180 e 200°C, a existência de duas bandas a 1650 e 1450 cm⁻¹, que, como explicado anteriormente, correspondem à banda de alongamento C=C e à banda de ligação C-OH, respectivamente. Para a temperatura de 200°C é também visível uma banda a 1130 cm⁻¹, correspondente à ligação C-N, que parece diminuir com a diminuição da temperatura (Lin-Vien 1991).

O espectro obtido para a temperatura de 150°C apresenta várias bandas, que devem corresponder à existência de compostos intermediários formados durante a reacção, uma vez que a degradação de DNF e TNF não foi completa.

A tabela 8 mostra a frequência de algumas ligações e os possíveis compostos que as originaram (Duncan 1956):

Tabela 8 - Frequência, natureza de vibração e tipos de compostos correspondentes.

Frequência (cm ⁻¹)	Natureza de Vibração	Tipo de compostos
1630-1615	H-O-H ligação	Água de cristalização de sais hidratados
1562-1470	-C-N=O alongamento assimétrico	Compostos alquilo nitrosos
1540-1520	-N-H ligação	N-monosubstituídos, amidas
1380-1378	-CH ₃ ligação simétrica	Hidrocarbonetos alifáticos lineares
1380-1350	NO ₃ ⁻ vibração	lão nitrato
1205-1125	C-OH alongamento	Álcoois alifáticos saturados

4.4 Estimativa de Custos

Para esta estimativa foi considerado que se comprariam 25 toneladas de peróxido de hidrogénio a 50% e, que a entrega seria efectuada em Estarreja em camião cisterna, este composto teria a cotação de 325€/ton⁻¹, transporte incluído (fonte: Quimitécnica).

De acordo com a tabela 11 (Anexo 3) as quantidades de DNF e de TNF a destruir são, respectivamente, 35,99 e 20,83 g.L⁻¹, o que corresponde a um total de 56,82 g.L⁻¹. Sabendo que a quantidade de efluente rico gerada é de aproximadamente 3,0 m³.h⁻¹, a quantidade de nitrofenóis a destruir é de 170,5 kg.h⁻¹.

Uma concentração de peróxido de hidrogénio de 120 g.L⁻¹, equivale, em termos práticos, a usar 0,252 L de H₂O₂ a 50% (w/w) na destruição de 1 L de efluente rico, ou seja, um total de 756 L.h⁻¹. O custo de peróxido de hidrogénio por hora é de 295 €. Para uma concentração de peróxido de hidrogénio de 70 g.L⁻¹, que apresenta resultados semelhantes ao uso de uma concentração de 120 g.L⁻¹ (ver secção 3.4.1), a quantidade necessária de H₂O₂ a 50% (w/w) é de 400 L.h⁻¹, o que corresponde a um custo por hora deste agente oxidante de 156 €. A tabela 9 sintetiza a informação descrita anteriormente.

Tabela 9 - Condições da corrente processual

	C _{H2O2} =120 g.L ⁻¹	C _{H2O2} = 71 g.L ⁻¹
Preço _{H2O2} (€/kg ⁻¹)		0,325
Q _{ER} (L.h ⁻¹)		3000
Q _{nitrofenóis} (kg.h ⁻¹)		170,5
Q _{H2O2} (L.h ⁻¹)	756	400
Q _{H2O2} (kg.h ⁻¹)	907	480
Custo _{H2O2} (€/h ⁻¹)	295	156

5 Conclusões

1. As experiências preliminares mostraram a necessidade de operar em condições de pressão e temperatura algo severas, pois ao fim de 4 horas não foi possível degradar completamente os compostos, usando uma concentração de peróxido de hidrogénio de 120 g.L^{-1} , temperaturas de 95 e 100°C e pressões de ar de 1 e 2 bar.
2. A conversão do DNF e do TNF aumenta com a quantidade de peróxido de hidrogénio, a uma temperatura de 200°C e a uma pressão de oxigénio de 0,8 bar. O uso de uma menor concentração de peróxido de hidrogénio conduz a uma maior formação de sólidos durante a reacção e a redução de carbono orgânico total diminui com o aumento da concentração de H_2O_2 .
3. A variação da temperatura na presença de H_2O_2 ($R=1$) mostra que, à excepção do ensaio realizado a 120°C , se obtêm remoções superiores a 99%, no entanto, a diminuição da temperatura conduz a uma maior formação de sólidos e a um escurecimento da solução final de reacção.
4. Na ausência de peróxido de hidrogénio e a uma temperatura de operação de 200°C , verifica-se uma maior remoção dos compostos às pressões de oxigénio mais elevadas (6 e 8 bar). A cor final de todas as soluções é escura e existe um ligeiro aumento da quantidade de sólidos com a diminuição da pressão.
5. Na ausência de peróxido de hidrogénio, existe uma menor conversão do DNF e do TNF com a diminuição da temperatura. A 150°C não é possível degradar o TNF ao fim de 120 minutos.
6. Um aumento da pressão, na presença de H_2O_2 ($R=1$ e $T=200^\circ\text{C}$) torna a degradação dos compostos ligeiramente mais rápida.
7. A degradação dos compostos a diferentes pressões é semelhante, mostrando que o aumento da pressão de oxigénio não é determinante para uma maior degradação dos compostos, na presença de peróxido de hidrogénio ($R=2$ e $T=200^\circ\text{C}$). Uma menor quantidade de peróxido de hidrogénio, $R=3$, apresenta resultados semelhantes ao fim de 120 minutos ($T=200^\circ\text{C}$ e P_{O_2} de 6 e 8 bar).
8. A proximidade de resultados entre 180 e 200°C , em termos de degradação de compostos e de remoção de TOC, sugere que a melhor temperatura de operação será a 180°C , para $R=3$ e uma P_{O_2} de 8 bar.
9. Verificou-se em todos os ensaios um aumento do teor de nitratos e sulfatos, o que confirma a degradação dos compostos nitroaromáticos.

10. Das análises por FTIR concluiu-se que os materiais sólidos formados contêm azoto na sua matriz.

11. A oxidação por via húmida e a oxidação por via húmida assistida por peróxido são processos eficientes na remoção do DNF e do TNF. A uma dada pressão de oxigénio a degradação dos compostos aumenta com a quantidade de peróxido de hidrogénio e com a temperatura. Na ausência de peróxido a remoção é mais lenta e mais sensível à presença de oxigénio à temperatura de 200°C.

12. A conversão mais eficiente tem lugar a $T = 180^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 71 \text{ g.L}^{-1}$ e uma pressão parcial de oxigénio de 0,8 bar.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

A WPO revelou ser um método eficiente para a remoção de DNF e TNF no efluente. Foram determinados os parâmetros críticos que afectam a eficiência do processo, sugerindo que após optimização este método pode ser uma alternativa viável à incineração.

A introdução de H_2O_2 permitiu amenizar as condições de remoção de DNF e TNF relativamente ao processo de WO. Contudo a quantidade de H_2O_2 necessária ainda pode ser optimizada em função da pressão de O_2 e da temperatura, bem como das exigências operacionais relativas ao escoamento e transferência do efluente rico.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

A montagem laboratorial de WPO disponibilizada pelos laboratórios da empresa para este estudo limitou de certo modo a obtenção de dados cinéticos, pelo que num futuro próximo, se deverá proceder à identificação dos intermediários da reacção, para se obterem informações sobre o mecanismo da mesma, permitindo o desenvolvimento de um modelo cinético.

Num futuro próximo deve optar-se por testes à fase pré-industrial, nomeadamente, tentando por operar em contínuo.

Dada a natureza exotérmica da reacção devem criar-se condições para que a adição de peróxido de hidrogénio possa ser realizada à temperatura de operação, controlando o início de reacção. Esta modificação tornaria possível a adição de pequenas doses de peróxido em vez de uma quantidade total deste agente oxidante, conduzindo a melhores resultados (Prasad et al 2007). Deste modo o processo poderia tornar-se do ponto de vista energético auto-sustentável, como sugerem vários trabalhos publicados.

6.3 Apreciação Final

Tendo em conta os custos e inconvenientes da incineração é urgente encontrar uma solução alternativa para o tratamento de efluente rico. A combinação da destilação com o tratamento do destilado por oxidação química provou ser o caminho mais viável.

Após uma série de estudos à escala pré-industrial a melhor opção poderá passar pela implementação de uma unidade de WPO. Estas unidades podem ser encomendadas à medida das necessidades dos processos em questão. O facto de existirem mais de 150 a operar mundialmente para situações idênticas, justifica que esta alternativa mereça atenção.

Referências

- Al Momani F. 2006. Impact of photo-oxidation technology on the aqueous solutions of nitrobenzene: Degradation efficiency and biodegradability enhancement. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 179:184-92
- Apolinário A. 2007. Estudo da decomposição de correntes processuais de base fenólica. *Relatório Intercalar, Laboratório de Catálise e Materiais/ CUF-QI*
- Apolinario AC, Silva AMT, Machado BF, Gomes HT, Araujo PP, et al. 2008. 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* In Press, Corrected Proof
- Barner HE, Huang CY, Johnson T, Jacobs G, Martch MA, Killilea WR. 1992. Supercritical Water Oxidation - an Emerging Technology. *Journal of Hazardous Materials* 31:1-17
- Bhargava SK, Tardio J, Prasad J, Foger K, Akolekar DB, Grocott SC. 2006. Wet oxidation and catalytic wet oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45:1221-58
- Bo LL, Quan X, Chen S, Zhao HM, Zhao YZ. 2006. Degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by microwave assisted oxidation process through a granular activated carbon fixed bed. *Water Research* 40:3061-8
- Debellefontaine H, Chakchouk M, Foussard JN, Tissot D, Striolo P. 1996. Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation(R). *Environmental Pollution* 92:155-64
- Debellefontaine H, Foussard JN. 2000. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. *Waste Management* 20:15-25
- Duncan ABF, Gordy, Walter, Jones, Norman R., Matsen, F.A. 1956. Chemical Applications of Spectroscopy. *Interscience Publishers*
- Fu DM, Chen JP, Liang XM. 2005. Wet air oxidation of nitrobenzene enhanced by phenol. *Chemosphere* 59:905-8
- Gallezot P, Demesanstourne R, Christidis Y, Mattioda G, Schouteeten A. 1992. Catalytic-Oxidation of Glyoxal to Glyoxylic-Acid on Platinum Metals. *Journal of Catalysis* 133:479-85
- Garcia-Molina V, Lopez-Arias M, Florczyk M, Chamarro E, Esplugas S. 2005. Wet peroxide oxidation of chlorophenols. *Water Research* 39:795-802

- Genc N, Yonsel S, Dagasan L, Onar AN. 2002. Wet oxidation: a pre-treatment procedure for sludge. *Waste Management* 22:611-6
- Goi A, Trapido M. 2002. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. *Chemosphere* 46:913-22
- Gomes HT. 2002. Oxidação catalítica por via húmida de poluentes orgânicos. *Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*
- Guo ZB, Zheng Z, Zheng SR, Hu WY, Feng R. 2005. Effect of various sono-oxidation parameters on the removal of aqueous 2,4-dinitrophenol. *Ultrasonics Sonochemistry* 12:461-5
- Imamura S. 1999. Catalytic and noncatalytic wet oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38:1743-53
- Imamura S, Uematsu Y, Utani K, Ito T. 1991. Combustion of Formaldehyde on Ruthenium Cerium(IV) Oxide Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30:18-21
- Kavitha V, Palanivelu K. 2005. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 170:83-95
- Kolaczowski ST, Plucinski P, Beltran FJ, Rivas FJ, McLurgh DB. 1999. Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design. *Chemical Engineering Journal* 73:143-60
- Li QR, Gu CZ, Di Y, Yin H, Zhang JY. 2006. Photodegradation of nitrobenzene using 172 nm excimer UV lamp. *Journal of Hazardous Materials* 133:68-74
- Lin-Vien D, Colthup, Norman B., Fateley, William G., Grassely, JeanetteG. 1991. The HandBook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. *Library of Congress Cataloging-in-Publication Data*
- Lin SH, Ho SJ. 1997. Treatment of high-strength industrial wastewater by wet air oxidation - A case study. *Waste Management* 17:71-8
- Liou MJ, Lu MC, Chen JN. 2003. Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes. *Water Research* 37:3172-9
- Luan JY, Plaisier A. 2004. Study on treatment of wastewater containing nitrophenol compounds by liquid membrane process. *Journal of Membrane Science* 229:235-9
- Luck F. 1996. A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. *Catalysis Today* 27:195-202
- Luck F. 1999. Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis Today* 53:81-91

- Madaeni SS, Mansourpanah Y. 2003. COD removal from concentrated wastewater using membranes. *Filtration & Separation* 40:41-6
- Mantzavinos D, Hellenbrand R, Livingston AG, Metcalfe IS. 1996. Catalytic wet air oxidation of polyethylene glycol. *Applied Catalysis B-Environmental* 11:99-119
- Mishra VS, Mahajani VV, Joshi JB. 1995. Wet Air Oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34:2-48
- Perez IV, Rogak S, Branion R. 2004. Supercritical water oxidation of phenol and 2,4-dinitrophenol. *Journal of Supercritical Fluids* 30:71-87
- Prasad J, Tardio J, Jani H, Bhargava SK, Akolekar DB, Grocott SC. 2007. Wet peroxide oxidation and catalytic wet oxidation of stripped sour water produced during oil shale refining. *Journal of Hazardous Materials* 146:589-94
- Quintanilla A, Casas JA, Mohedano AF, Rodriguez JJ. 2006. Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental* 67:206-16
- Rodgers JD, Bunce NJ. 2001. Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives. *Water Research* 35:2101-11
- Rubalcaba A, Suarez-Ojeda ME, Carrera J, Font J, Stuber F, et al. 2007. Biodegradability enhancement of phenolic compounds by Hydrogen Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation. *Catalysis Today* 124:191-7
- Suarez-Ojeda ME, Stuber F, Fortuny A, Fabregat A, Carrera J, Font J. 2005. Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental* 58:105-14
- William M. Copa TLR, Allan R. Wilhelmi. 1989. Wet Air Oxidation of Hazardous Wastes. *Thermal Treatment of Hazardous Wastes (Volume 1)* 11:314-32
- Yuan SH, Tian M, Cui YP, Lin L, Lu XH. 2006. Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods. *Journal of Hazardous Materials* 137:573-80

Anexo 1 Processos de WAO

Numa perspectiva de melhorar o processo de WAO não catalítico foram introduzidas no original novas tecnologias e métodos, principalmente no que diz respeito às condições de operação e à geometria do reactor.

O processo Zimpro foi o primeiro processo de WAO a ser desenvolvido. A temperatura de operação variava entre os 145 e 325°C e a pressão entre 20 e 120 bar, dependendo do grau de oxidação pretendido e do efluente a processar. O tratamento de lamas requeria uma gama temperatura entre 147 e 200°C, enquanto que, a regeneração de carvão activado e a conversão de compostos refractários a substancias biodegradáveis obriga ao uso de temperaturas no intervalo de 200 a 250°C. A destruição completa dos compostos pode ser conseguida a temperaturas superiores. De um modo geral, o reactor é projectado para um tempo de residência de 60 minutos, no entanto, dependendo da aplicação, pode variar entre os 20 minutos e as 4 horas.

A principal diferença entre o processo Zimpro e o Wetox é o *design* do reactor. Constituído por 4 a 6 compartimentos, o segredo do processo está na agitação e na adição de oxigénio a cada compartimento. A temperatura de reacção varia entre 207 e 247°C, havendo um aumento de temperatura em cada compartimento devido à natureza exotérmica da reacção. A pressão de operação é geralmente de 40 bar e o tempo de retenção de 60 minutos.

A característica principal do processo Kenox é a existência de dois reactores em série, com agitação e ultrasons. Este sistema permite reduzir o valor de CQO e destruir compostos refractários como o ácido acético. A existência de ultrasons permite a dissolução dos sólidos suspensos e criação de regiões microscópicas de elevadas temperaturas e pressões acelerando a reacção. A temperatura de operação situa-se entre 200 e 240°C, a pressão entre 41 e 47 bar e o tempo de residência, é na maioria dos casos 40 minutos. Adicionalmente pode ser colocado um catalisador heterogéneo na superfície do agitador para aumentar o grau de oxidação.

O processo VerTech usa um reactor vertical constituído por dois tubos concêntricos (de diferentes sentidos, ascendente e descendente) que podem ter uma altura de 1500 m. A vantagem deste reactor é que usa gravidade para formar as elevadas pressões que o processo de WAO requer. A pressão depende da altura e da densidade do fluido, que varia com a temperatura e com a quantidade de gás. Geralmente, a altura do reactor varia entre 1200 e 1500 m permitindo uma pressão na base do reactor de 85 a 110 bar. A temperatura é de 277°C e o tempo de residência de aproximadamente 60 minutos.

O sistema Oxyjet assenta na combinação de agitadores jacto (*jet-mixers*) e reactores tubulares. A estratégia deste processo assenta na criação de uma área interfacial elevada que maximiza a transferência de oxigénio para a fase líquida conduzindo a um controlo cinético sobre uma vasta gama de condições de operação. Uma temperatura de operação entre 150 e 180°C e um tempo de residência de 2,5 minutos, permite oxidar o fenol com uma eficiência entre 20 a 50%. Aumentando a temperatura para 300°C e o comprimento do reactor para 29 m, para o mesmo tempo de residência, obtém-se, para soluções puras de fenol e etilenoglicol, uma remoção de TOC de 99%.

Vários catalisadores heterogéneos foram estudados nas últimas décadas, mostrando que os catalisadores de metais nobres suportados são os que apresentam melhores características, quer em termos de resistência à desactivação, quer em actividade catalítica, sendo capazes de oxidar vários compostos poluentes, incluindo compostos refractários como o ácido acético e a amónia. Face a estes resultados, foram desenvolvidos processos comerciais de oxidação catalítica usando catalisadores heterogéneos contendo metais nobres.

O processo NS-LC (Nippon Shokubai) opera numa gama de temperatura entre os 160-270°C e os valores de pressão encontram-se entre os 9-80 bar. O tempo de residência é geralmente de 1 hora. Usando um catalisador de Pt-Pd/TiO₂-ZrO₂ é possível de oxidar compostos como o fenol, formaldeído, ácido acético e glucose com uma eficiência de 99%. A temperatura e pressão de operação são de 220°C e 40 bar, respectivamente. Na ausência de catalisador, as eficiências de remoção ficariam limitadas a 5-50%.

O processo Osaka Gas é semelhante ao processo Zimpro, excepto no uso de um catalisador, baseado numa mistura de metais nobres e de transição suportados em TiO₂ ou ZrO₂. As condições de operação, nomeadamente a temperatura, pressão e pH dependem da composição do efluente e da eficiência de remoção pretendida. Poluentes como a amónia e o fenol são degradados para níveis inferiores ao limite de detecção. Na ausência de catalisador, não havia remoção de amónia e o valor de CQO era elevado.

O processo Kurita foi especificamente desenvolvido para eliminar a amónia, por oxidação com o ião NO₂⁻ a N₂ e a N₂O, na presença de um catalisador suportado em platina. O uso do ião nitrito em vez de oxigénio permite baixar a temperatura de operação para valores entre 50 e 100°C.

Alternativamente aos catalisadores heterogéneos podem ser usados catalisadores homogéneos. A presença de catalisador na mesma fase que o efluente a tratar simplifica o sistema de operação do reactor, no entanto, é necessário proceder à sua separação e reciclagem.

O processo LoProx foi desenvolvido pela Bayer para o pré-tratamento de substâncias orgânicas não biodegradáveis. O uso de condições de operação suaves, temperatura abaixo de 200 °C e pressões entre 50 e 200 bar, produzem um efluente final adequado para tratamento biológico. Este processo usa como catalisador iões Fe^{2+} e quinona e, de um modo geral, é apropriado para valores de CQO na ordem das 5 a 100 g.L⁻¹, possuindo um tempo de residência de 1 a 3 horas.

O processo Ciba-Geigy usa como catalisador um sal de cobre que é recuperado na forma de sulfureto de cobre. A temperatura de operação é elevada, cerca de 300°C, de modo a obter eficiências de remoção entre 95 e 99%, para efluentes provenientes da indústria química e farmacêutica. No entanto, estas condições, apesar de removerem compostos refractários como o ácido acético, não eliminam completamente a amónia.

Desenvolvido para o tratamento de lamas, o processo Athos assenta em três passos: preparação da lama, oxidação e tratamento de sólidos residuais. Este processo usa como catalisador um sal de cobre, e apresenta uma redução do valor de CQO entre 85 a 90% para uma temperatura de operação de 235°C e uma pressão de 40 bar.

O processo WPO usa como oxidante o peróxido de hidrogénio e como catalisador iões Fe^{2+} . Considerado por alguns autores uma adaptação do reagente de Fenton, este processo possui uma temperatura de operação de aproximadamente 120°C e uma pressão de 5 bar. Usando como catalisador uma mistura de Fe^{2+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} , é possível obter, ao fim de 60 minutos uma redução no valor de TOC de 60%, para uma solução de ácido acético, oxálico e malónico. Na ausência de catalisador, ou seja, usando apenas peróxido de hidrogénio, é possível obter uma redução no valor de TOC de 59% e conversões completas para alguns compostos orgânicos, nomeadamente, clorofenóis.

Anexo 2 Recta de Calibração

Preparou-se uma solução mãe constituída por 0,168, 0,205 e 0,168 g.L⁻¹ de MNB, DNF e TNF respectivamente. A partir desta solução foram preparados 6 padrões de modo a construir uma recta de calibração para cada composto.

Tabela 10 - Valores de concentração do MNB, DNF e TNF em cada padrão.

Padrões	C _{MNB} (g.L ⁻¹)	C _{DNF} (g.L ⁻¹)	C _{TNF} (g.L ⁻¹)
P1	0,17248	0,07550	0,07600
P2	0,06899	0,03020	0,03040
P3	0,03499	0,01510	0,01520
P4	0,01380	0,00604	0,00608
P5	0,00690	0,00302	0,00304
P6	0,00345	0,00151	0,00152

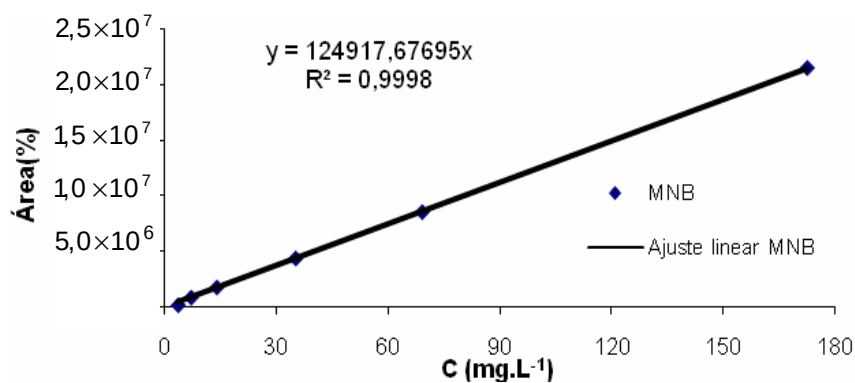


Figura 18 - Recta de calibração para o MNB.

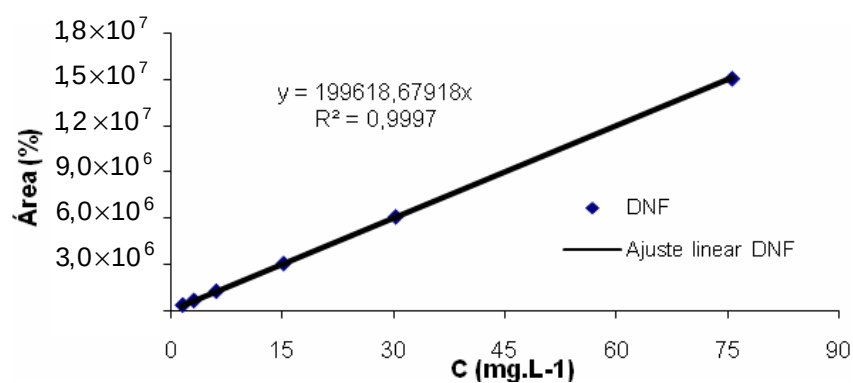


Figura 19 - Recta de calibração para o DNF.

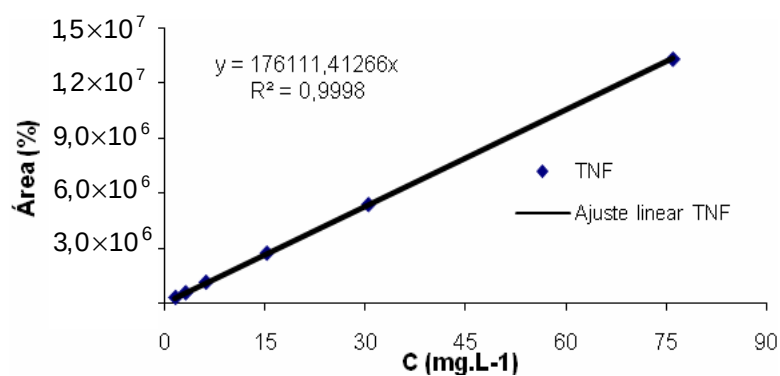


Figura 20 - Recta de calibração para o TNF.

Anexo 3 Tabela Destilação

Tabela 11 - Valores de concentração inicial (C_i) e após destilação (C_f) para os diferentes compostos.

Destilação #	MNB (g.L^{-1})		DNF (g.L^{-1})		TNF (g.L^{-1})	
	C_i	C_f	C_i	C_f	C_i	C_f
1	8,034	0,032	22,819	28,071	13,680	16,737
2	*	0,050	*	45,089	*	24,042
3	*	0,047	*	38,679	*	27,548
4	*	0,012	*	28,344	*	11,532
5	*	0,022	*	32,285	*	17,658
6	*	0,032	*	42,279	*	25,342
7	*	0,010	*	50,587	*	28,664
8	*	0,017	*	40,292	*	24,906
9	*	0,011	*	31,509	*	17,799
10	8,491	0,047	24,149	29,712	14,791	17,703
11	27,338	0,042	22,501	29,090	12,684	17,199
Média	14,621	0,029	23,156	35,994	13,718	20,830

*não foram medidos os valores

Anexo 4 Reactor de Vidro

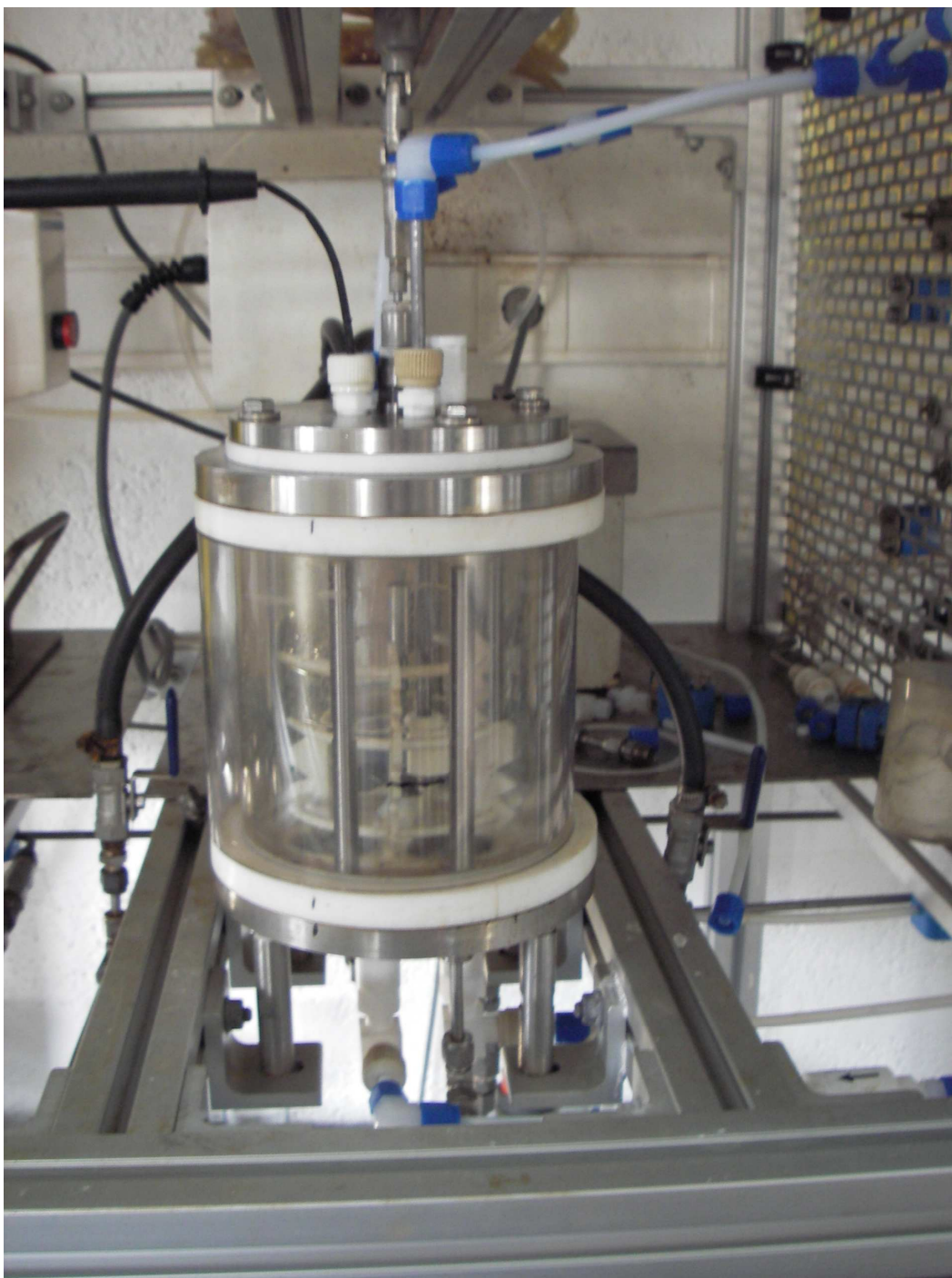


Figura 21 - Reactor de vidro usado nos ensaios a baixa pressão.

Anexo 5 Reactor Parr de Alta Pressão



Figura 22 - Reactor de alta pressão.

Anexo 6 Síntese de Resultados

Tabela 12 - Síntese de Resultados

Efluente Rico	Teste	T (°C)	P _{Total} (bar)	P O ₂ (bar)	C _{H2O2} (g/L)	R (n _{nitrofenóis} /n _{H2O2})	Objectivo	% Remoção (2h)	
								DNF	TNF
1	B	200	4	0,8	20,4	8,9	Avaliar o efeito da quantidade de H ₂ O ₂ na degradação dos nitrofenóis	88,75	74,04
2	C				120,8	0,4		99,91	100,00
	D				70,6	1,0		99,90	99,91
3	E	150	4	0,8	45,5	2,5	Avaliar o efeito da temperatura na degradação dos nitrofenóis	99,43	99,69
	F				69,8			99,75	99,90
4	G	120			55,7	1		92,10	99,82
	H	180			55,7			99,86	99,94
2	D	200			70,6			99,90	99,91
5	I	200	1	0,2	56,1	1		99,93	100,00
	J	variável	4	0,8	69,7	1		----	----
6	K	200	4	4	----	----	Avaliar o efeito da pressão de oxigénio na degradação dos nitrofenóis sem o uso de H ₂ O ₂	91,91	80,04
	L		8	8	----	----		99,29	98,52
	M		6	6	----	----		99,42	98,70
7	N	200	2	2	----	----	Avaliar o efeito da temperatura na degradação dos nitrofenóis sem o uso de H ₂ O ₂	92,65	83,81
	O		1	0,2	----	----		87,49	87,04
	M		6	6	----	----		99,42	98,70
	P	150			----	----		47,60	-14,51
8	Q	200	2	2	69,0	1	Avaliar o efeito da pressão de oxigénio na degradação dos nitrofenóis usando H ₂ O ₂	99,95	100,00
	R		4	4	69,0			99,97	100,00
9	S	200	2	2	45,5	2	Avaliar o efeito da pressão de oxigénio na degradação dos nitrofenóis usando uma menor quantidade de H ₂ O ₂	99,93	99,88
	T		4	4	45,5			99,96	100,00
	U		6	6	45,5			99,59	100,00
	V		8	8	44,6			98,91	100,00
10	W	200	8	8	34,2	3	Avaliar o efeito da pressão de oxigénio na degradação dos nitrofenóis usando uma menor quantidade de H ₂ O ₂	99,36	99,89
	X		6	6	34,2			99,85	99,93
	W	200			34,2		Avaliar o efeito da temperatura na degradação dos nitrofenóis	99,36	99,89
11	Y	180	8	8	33,9	3		99,87	99,87
	Z	150			33,9			81,80	91,92

Tabela 12 (cont.) - Síntese de Resultados

Teste	T (°C)	P _{Total} (bar)	P O ₂ (bar)	C _{H2O2} (g/L)	R (n _{nitrofenóis} /n _{H2O2})	C _{inicial} (mg.L ⁻¹)*		C _{t=0} (mg.L ⁻¹)		% Remoção (2h)	
						DNF	TNF	DNF	TNF	DNF	TNF
B	200	4	0,8	20,4	8,9	26927	16055	8938	9925	88,75	74,04
C				120,8	0,4	36014	19203	2310	416	99,91	100,00
D				70,6	1,0	39784	21214	7682	9547	99,90	99,91
E				45,5	2,5	35163	25044	10049	5006	99,43	99,69
F	150	4	0,8	69,8	1	33282	23704	8465	8117	99,75	99,90
G	120			55,7		25185	10246	11660	5816	92,10	99,82
H	180			55,7		25185	10246	3547	638	99,86	99,94
D	200			70,6		39784	21214	7682	9547	99,90	99,91
I	200	1	0,2	56,1	1	28664	15678	5707	972	99,93	100,00
J	variável	4	0,8	69,7	1	27785	15197	14262	10249	-----	----- **
K	200	4	4	----	----	42279	25342	36336	34039	91,91	80,04
L		8	8	----	----	42279	25342	55578	38678	99,29	98,52
M		6	6	----	----	50587	28664	48997	40848	99,42	98,70
N		2	2	----	----	50587	28664	46685	34958	92,65	83,81
O		1	0,2	----	----	50587	28664	29072	37511	87,49	87,04
M	200	6	6	----	---	50587	28664	48997	40848	99,42	98,70
P	150			----	----	40292	24906	41453	36625	47,60	-14,51
Q	200	2	2	69,0	1	34735	21471	5675	1877	99,95	100,00
R		4	4	69,0		34735	21471	1166	180	99,97	100,00
S	200	2	2	45,5	2	28644	16181	3858	916	99,93	99,88
T		4	4	45,5		28644	16181	4237	1036	99,96	100,00
U		6	6	45,5		28644	16181	4924	1578	99,59	100,00
V		8	8	44,6		27060	16122	4604	1465	98,91	100,00
W	200	8	8	34,2	3	27677	16490	5940	4232	99,36	99,89
X		6	6	34,2		27677	16490	3287	4005	99,85	99,93
W	200	8	8	34,2	3	27677	16490	5940	4232	99,36	99,89
Y	180			33,9		27115	16031	6082	7088	99,87	99,87
Z	150			33,9		27115	16031	11854	7398	81,80	91,92

* Contabilizada a adição de peróxido de hidrogénio.

** Não foram atingidas as 2 horas de reacção (ver Fig.9).