

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Otimização de reator semi-contínuo piloto para tratamento de efluentes por oxidação química com reagente de Fenton

Tese de Mestrado

de

Sónia Marlene Oliveira de Castro

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

ambiente académico

Orientador na FEUP: Prof. Luís Miguel Madeira

Co-Orientador: Prof. Fernão D. Magalhães



Departamento de Engenharia Química

julho de 2014

Agradecimentos

Desejo agradecer, em primeiro lugar, aos Professores Luís Miguel Madeira e Fernão Magalhães, pela disponibilidade e forma como sempre me ajudaram no decorrer do trabalho.

Agradeço aos técnicos Luís Carlos Matos e Nuno Guerreiro pela paciência em todo o tempo que utilizei as instalações do DEQ, e por estarem sempre disponíveis quando precisei deles.

Agradeço também à Teresa e à Diana pelo excelente companheirismo que sempre manifestaram.

Finalmente, agradeço à Andreia e à Bárbara pelo apoio moral indispensável para levar a bom porto este trabalho.

Um obrigado a todos os que diretamente ou indiretamente contribuíram para tornar mais fácil esta caminhada.

Resumo

O objetivo deste estudo foi investigar o tratamento de efluentes, por oxidação química com reagente de Fenton, avaliando a influência de alguns parâmetros operacionais importantes na eficiência de remoção de cor e carga orgânica de um efluente simulado (solução contendo açúcar e corante).

Para tal, foram realizados vários ensaios em reator semi-contínuo, à escala piloto. Investigou-se a possibilidade da aplicação deste tratamento para remoção de cor, de Carência Química de Oxigênio (CQO) e de Carbono Orgânico Total (COT), de um efluente sintético corado. Finalmente estudou-se a influência da temperatura, do pH, do caudal dos reagentes, da concentração de ferro e de peróxido de hidrogénio na remoção de cor e de carga orgânica, neste efluente, associada ao tratamento de Fenton. O seguimento do processo de oxidação pode ser monitorizado através do valor de ORP (Potencial de Oxidação-Redução) da mistura reacional. Pode também utilizar-se a medição de temperatura para o mesmo efeito, no entanto é aconselhável a utilização dos dois métodos para uma monitorização mais eficiente, complementados pela medição da absorvância (por ser um efluente corado).

Pelos estudos efetuados verificou-se que era aconselhável usar um excesso de catalisador no início da reação. Na gama de temperatura de 15-70 °C, o melhor desempenho foi obtido a 30 °C. No caso do pH, o mais indicado a usar será o de 2,5, da gama estudada de 2-6. Na gama de caudal de 0,03-0,1 mL/s, o mais indicado para cada reagente será de 0,05 mL/s. A concentração mais eficiente de solução de ferro a utilizar será a de 0,125 M da gama estudada 0-0,75 M, enquanto a concentração da solução de peróxido de hidrogénio mais adequada será a de 6,25 M da gama estudada de 1,0-11,6 M. Para avaliar o desempenho dos parâmetros operacionais na oxidação do efluente utilizou-se também como critério a remoção de CQO por unidade de reagente gasto, o que de ponto de vista prático é muito importante.

Sob as melhores condições, atingiu-se uma remoção de CQO de 85,9% e 49,2% de remoção de COT. Verificou-se que tanto a concentração de H₂O₂ como a concentração de ferro têm um efeito importante na eficiência de degradação de matéria orgânica.

Palavras Chave (Tema): tratamento de efluentes, efluente sintético, processos oxidativos avançados, reagente de Fenton.

Abstract

The objective of study was to investigate the treatment of a given wastewater by chemical oxidation with Fenton's reagent, assessing the influence of some important operating parameters on the removal efficiency of color and organic load from a simulated effluent (solution containing sugar and dye).

To this end, several tests were performed in a semi-continuous reactor, a pilot scale. It was investigated the possibility of applying this treatment for removal of color, Chemical Oxygen Demand (COD) and Total Organic Carbon (TOC), from a colored synthetic wastewater. Finally, it was studied the influence of temperature, pH and flow rate of reactants, the concentration of iron and hydrogen peroxide in the removal of color and organic load from, this effluent, by the Fenton's process. The oxidation process can be monitored by the value of ORP (Oxidation-Reduction Potential) of the reaction mixture. It can also be used the temperature measurement for the same purpose, however it is advisable to use the two methods for a more efficient monitoring, supplemented by measuring the absorbance (because a colored effluent is being treated).

Through the studies conducted it was found that it was advisable to use an excess of catalyst at the beginning of the reaction. In the temperature range of 15-70 °C, the best performance was obtained at 30 °C. In the case of pH, is advisable the use of 2.5 (in the studied 2-6 range). The range of flow rates was 0.03-0.1 mL/s, being indicated for each reagent to employ 0.05 mL/s. The most effective concentration of iron solution to be used is 0.125 M of the studied range 0-0.75 M, while the solution concentration of hydrogen peroxide is most suitable to be fixed 6.25 M (studied range was 1.0 - 11.6 M). To evaluate the performance of the operating parameters in the effluent oxidation, it was also used as a criterion the COD removal per unit of spent reagent, which from a practical point of view is very important.

Under the best conditions, a COD removal of 85.9% and 49.2% of TOC removal were reached. It was found that both the concentration of H₂O₂ and iron concentration have a significant effect on the organic matter degradation efficiency.

Keywords (Topic): wastewater treatment, synthetic wastewater, advanced oxidation processes, Fenton's reagent.

Declaração

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

(Sónia Castro) (julho 2014)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Organização da Tese	4
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Oxidação Química.....	5
2.2	Reagente de Fenton	7
2.3	Fatores condicionantes da reação	10
2.3.1	Efeito do pH.....	10
2.3.2	Temperatura	11
2.3.3	Concentração de Ferro.....	12
2.3.4	Concentração de Peróxido de hidrogénio.....	12
2.4	Coagulação	13
2.5	Métodos de monitorização da reação	13
2.6	Vantagens e desvantagens do Processo Fenton	14
2.7	Aplicações	15
3	Descrição Técnica.....	16
3.1	Instalações experimentais.....	16
3.2	Materiais	17
3.3	Métodos analíticos	18
3.3.1	Determinação da Carência Química de Oxigénio	18
3.3.2	Determinação do Carbono Orgânico Total	18
3.4	Experiências de oxidação química.....	19
4	Resultados e Discussão.....	21
4.1	Ensaio de referência	21
4.2	Efeito do teor de ferro inicial	25
4.3	Efeito da temperatura	27

4.4	Efeito do pH.....	31
4.5	Efeito do caudal de alimentação do reagente de Fenton	35
4.6	Efeito da concentração da solução de ferro	38
4.7	Efeito da concentração da solução de peróxido de hidrogénio	42
4.8	Coagulação	46
5	Conclusões	47
5.1	Objetivos Realizados	47
5.2	Outros Trabalhos Realizados.....	48
5.3	Limitações e Trabalho Futuro	48
5.4	Apreciação final	48
6	Referências	49
Anexo 1	Reta de Calibração	51
Anexo 2	Seleção da quantidade de Na_2SO_3 para parar a reação	52
Anexo 3	Duplicados e Resultados das experiências	54
3.1	Sem ferro inicial.....	54
3.2	Temperatura	54
3.2.1	15 °C.....	54
3.2.2	20 °C.....	54
3.2.3	30 °C; pH=2,5; Caudal=0,05 mL/s; $[\text{FeSO}_4]=0,5 \text{ M}$	55
3.2.4	35 °C.....	56
3.2.5	40 °C.....	56
3.2.6	45 °C.....	57
3.2.7	70 °C.....	57
3.3	pH.....	58
3.3.1	pH=2.....	58
3.3.2	pH=3.....	58
3.3.3	pH=3,5	59
3.3.4	pH=4.....	59

3.3.5	pH=6	60
3.4	Caudal	60
3.4.1	Caudal=0,03 mL/s	60
3.4.2	Caudal=0,1 mL/s	61
3.5	Ferro	61
3.5.1	Sem ferro [FeSO ₄]=0 M	61
3.5.2	[FeSO ₄]=0,075 M	62
3.5.3	[FeSO ₄]=0,1 M	62
3.5.4	[FeSO ₄]=0,125 M e [H ₂ O ₂]=6,25 M	63
3.5.5	[FeSO ₄]=0,25 M	63
3.5.6	[FeSO ₄]=0,75 M	64
3.6	Peróxido de hidrogénio	64
3.6.1	[H ₂ O ₂]=1 M	64
3.6.2	[H ₂ O ₂]=3,57 M	65
3.6.3	[H ₂ O ₂]=8,93 M	65
3.6.4	[H ₂ O ₂]=11,6 M	66
Anexo 4	Quadro de ensaios e resultados	67
Anexo 5	Experiência Adicional	68

Índice de Figuras

Figura 3. 1- Representação da instalação experimental, adaptado de Faria e Castro, 2001.	16
Figura 3. 2- Equipamento TOC 5000 da Shimadzu.	19
Figura 4. 1- Evolução do ORP e valores de CQO ao longo da reação (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	22
Figura 4. 2- Representação gráfica do perfil de CQO e de COT ao longo da reação (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	23
Figura 4. 3- Comparação da evolução da temperatura e ORP (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	23
Figura 4. 4- Evolução do ORP e valores de CQO ao longo da reação (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	24
Figura 4. 5- Evolução do pH ao longo da reação (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	25
Figura 4. 6- Evolução da absorvância ao longo da reação (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	25
Figura 4. 7- Perfil de temperaturas ao longo do tempo com e sem ferro inicial (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	26
Figura 4. 8- Evolução do ORP ao longo da reação com e sem ferro inicial (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	26
Figura 4. 9- Evolução da absorvância normalizada com e sem ferro inicial (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	27
Figura 4. 10- Perfil de temperaturas ao longo do tempo (pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	28
Figura 4. 11- Evolução do ORP ao longo da reação a várias temperaturas (pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	29
Figura 4. 12- Evolução da absorvância normalizada para diferentes valores de temperatura (pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	29
Figura 4. 13- Remoção de CQO e COT a diversas temperaturas (pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	30
Figura 4. 14- Remoção de mgO ₂ /mol H ₂ O ₂ , a diversas temperaturas (pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	30
Figura 4. 15- Remoção de mgO ₂ /mol ferro, a diversas temperaturas (pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	31

Figura 4. 16- Perfil de temperaturas ao longo do tempo a diferentes pH's (temperatura inicial=30 °C, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	32
Figura 4. 17- Evolução do ORP ao longo da reação a vários pH's (temperatura inicial=30 °C, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	33
Figura 4. 18- Evolução da absorvância normalizada para diferentes valores de pH (temperatura inicial=30 °C, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	33
Figura 4. 19- Remoção de CQO e COT a diversos pH's (temperatura inicial=30 °C, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	34
Figura 4. 20- Remoção de mgO ₂ /mol H ₂ O ₂ , a diversos pH's (temperatura inicial=30 °C, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	34
Figura 4. 21- Perfil de temperaturas ao longo do tempo a diferentes caudais (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	35
Figura 4. 22- Evolução do ORP ao longo da reação a vários caudais (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	36
Figura 4. 23- Evolução da absorvância normalizada para diferentes valores de caudal (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	36
Figura 4. 24- Remoção de CQO e COT a diversos caudais (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	37
Figura 4. 25- Remoção de mgO ₂ /mol H ₂ O ₂ , a diversos caudais (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, [H ₂ O ₂]=6,25 M, [FeSO ₄]=0,5 M).	37
Figura 4. 26- Perfil de temperaturas ao longo do tempo a diferentes concentrações de ferro (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M).	38
Figura 4. 27- Evolução do ORP ao longo da reação a diferentes concentrações de ferro (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M).	39
Figura 4. 28- Evolução da absorvância normalizada a diferentes concentrações de ferro (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M).	40
Figura 4. 29- Remoção de CQO e COT a diferentes concentrações de ferro (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M).	40
Figura 4. 30- Remoção de mgO ₂ /mol H ₂ O ₂ , a diferentes concentrações de ferro (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M).	41
Figura 4. 31- Remoção de mgO ₂ /mol ferro, a diferentes concentrações de ferro (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H ₂ O ₂]=6,25 M).	41
Figura 4. 32- Perfil de temperaturas ao longo do tempo a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [FeSO ₄]=0,125 M).	42

Figura 4. 33- Evolução do ORP ao longo da reação a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [FeSO ₄]=0,125 M).	43
Figura 4. 34- Evolução da absorvância normalizada a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [FeSO ₄]=0,125 M).	43
Figura 4. 35- Remoção de CQO e COT a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [FeSO ₄]=0,125 M).	44
Figura 4. 36- Remoção de mgO ₂ /mol H ₂ O ₂ , a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [FeSO ₄]=0,125 M).	45
Figura 4. 37- Remoção de mgO ₂ /mol ferro, a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [FeSO ₄]=0,125 M).	45
Figura A.1. 1- Representação gráfica da reta de calibração usada para determinar o valor de CQO. ..	51
Figura A.2. 1- Evolução de COT, ao longo da oxidação, em amostras contendo várias concentrações de sulfito de sódio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [FeSO ₄]=0,5 M, [H ₂ O ₂]=6,25 M).	53
Figura A.5. 1- Evolução de COT e ORP, ao longo de toda a experiência, (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [FeSO ₄]=0,5 M, [H ₂ O ₂]=6,25 M).....	68

Índice de Tabelas

<i>Tabela 4. 1- Comparação de remoção de CQO e COT para ensaios com e sem ferro inicial.</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 4. 2- Resultados de amostras retiradas a pH 2,5 e pH 7.</i>	<i>46</i>
<i>Tabela A.2. 1- Condições utilizadas no ensaio de determinação da quantidade de sulfito de sódio a usar.</i>	<i>52</i>
<i>Tabela A.3. 1- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios sem ferro inicial.</i>	<i>54</i>
<i>Tabela A.3. 2- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 15 °C.</i>	<i>54</i>
<i>Tabela A.3. 3- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 20 °C.</i>	<i>55</i>
<i>Tabela A.3. 4- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 30 °C.</i>	<i>55</i>
<i>Tabela A.3. 5- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 35 °C.</i>	<i>56</i>
<i>Tabela A.3. 6- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 40 °C.</i>	<i>56</i>
<i>Tabela A.3. 7- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 45 °C.</i>	<i>57</i>
<i>Tabela A.3. 8- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 70 °C.</i>	<i>57</i>
<i>Tabela A.3. 9- Remoção de CQO e COT a diferentes temperaturas.</i>	<i>57</i>
<i>Tabela A.3. 10- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a pH 2.</i>	<i>58</i>
<i>Tabela A.3. 11- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a pH 3.</i>	<i>58</i>
<i>Tabela A.3. 12- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a pH 3,5.</i>	<i>59</i>
<i>Tabela A.3. 13- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a pH 4.</i>	<i>59</i>
<i>Tabela A.3. 14- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a pH 6.</i>	<i>60</i>

Tabela A.3. 15- Remoção de CQO e COT a diferentes pH's.	60
Tabela A.3. 16- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de caudal 0,03 mL/s.	60
Tabela A.3. 17- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de caudal 0,1 mL/s.	61
Tabela A.3. 18- Remoção de CQO e COT a diferentes caudais.	61
Tabela A.3. 19- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de ferro de 0 M.	61
Tabela A.3. 20- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de ferro de 0,075 M.	62
Tabela A.3. 21- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de ferro de 0,1 M.	62
Tabela A.3. 22- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de ferro de 0,125 M.	63
Tabela A.3. 23- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de ferro de 0,25 M.	63
Tabela A.3. 24- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de ferro de 0,75 M.	64
Tabela A.3. 25- Remoção de CQO e COT a diferentes concentrações de ferro.	64
Tabela A.3. 26- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de peróxido de hidrogénio de 1 M.	64
Tabela A.3. 27- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de peróxido de hidrogénio de 3,57 M.	65
Tabela A.3. 28- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de peróxido de hidrogénio de 8,93 M.	65
Tabela A.3. 29- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de peróxido de hidrogénio de 11,6 M.	66
Tabela A.3. 30- Remoção de CQO e COT a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.	66
Tabela A.4. 1- Ensaios e respetivos resultados.	67

Notação e Glossário

HO·	radical hidroxilo	
V	volume de efluente	L
UV	radiação ultravioleta	
redox	redução-oxidação	
Fe ²⁺	ião ferro (II)	
Fe ³⁺	ião ferro (III)	
HO ₂ ·	ião hidroperoxilo	
E ₀	potencial eletroquímico padrão	
H ⁺	ião hidrogénio	
[Fe ²⁺]	concentração de ião ferro	M
[H ₂ O ₂]	concentração de peróxido de hidrogénio	M
Fe(OH) ₃	hidróxido de ferro (III)	
Fe(OH) ²⁺	ião hidróxido de ferro	
Na ₂ SO ₃	sulfito de sódio	
FeSO ₄ ·7H ₂ O	sulfato de ferro hepta hidratado	
C	concentração	M
v/v	percentagem em volume	%
K ₂ Cr ₂ O ₇	dicromato de potássio	
Ag ₂ SO ₄	sulfato de prata	
Cr ³⁺	ião crómio	
Q	caudal	L/s
H ₃ PO ₄	ácido fosfórico	
t _{op}	tempo de operação	s
R	remoção de cor	%
Abs _{norm}	absorvância normalizada	
Abs/Abs ₀	absorvância normalizada	

Índices

i	inicial
f	final

Lista de Siglas

CQO	Carência Química de Oxigénio	mgO ₂ /mL
COT	Carbono Orgânico Total	mg/L
ORP	Potencial de Oxidação-Redução	
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio	
POA	Processos de Oxidação Avançada	
CT	Carbono Total	
CI	Carbono Inorgânico	
PAH's	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	
PCE	Pentacloroetileno	
NDIR	Sensor de infravermelho não dispersivo	
CV	Coeficiente de Variação	

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A poluição ambiental pode, sem dúvida nenhuma, ser hoje em dia apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Isto é decorrente não apenas de um, mas de uma série de fatores, como o mau uso de recursos naturais, a ineficiência da legislação e a falta de consciência ambiental. Entre esses problemas, a contaminação da água tem sido um dos grandes problemas da sociedade (Gasparini, 2011; Fernandes, 2011).

A água é um dos recursos mais importantes da Terra, sendo imprescindível para a sobrevivência das espécies, para a manutenção de todos os tipos de vida do Planeta e para o crescimento económico sustentável. Durante muito tempo a água foi considerada como um recurso natural inesgotável devido ao seu ciclo hidrológico. No entanto, com o crescimento populacional os efluentes industriais e domésticos lançados nos recursos naturais aumentaram de tal forma que os corpos hídricos não têm capacidade de regeneração, ficando com carga poluente acumulada.

A poluição dos recursos hídricos apresenta consequências sociais, ambientais e económicas, pois compromete o equilíbrio dos ecossistemas. Esta poluição pode provocar problemas na fauna, flora, doenças por falta de água potável, etc.. Por isso, um dos grandes desafios da atualidade é garantir água doce em qualidade e quantidade suficiente para a evolução do crescimento populacional. A poupança de água em processos produtivos tem ganho especial atenção devido ao valor deste bem, através de princípios como consumidor pagador e poluidor pagador que têm sido incorporados na legislação.

Cada vez mais é necessário o tratamento dos efluentes domésticos e industriais, visando evitar a contaminação das águas superficiais ainda não contaminadas e dos lençóis freáticos. Além disso, também se justifica a recuperação das águas contaminadas, visto que, se não reaproveitadas, estas águas serão contaminantes em potencial, que necessitarão de cuidados especiais de distribuição. A distribuição inadequada destes efluentes aquosos aumenta a probabilidade de contaminação de fontes de água limpa.

Felizmente, nos últimos anos tem sido observado uma mudança perante estas questões, o que levou ao desenvolvimento de novas tecnologias para tratamento e implementação de ações ambientalmente mais corretas, para além das mudanças na legislação com medidas mais

restritivas. Assim, os limites impostos pela legislação no que concerne à toxicidade dos efluentes industriais para descarga são cada vez mais exigentes.

O tratamento de efluentes industriais tóxicos é um assunto de maior interesse devido aos enormes impactos causados, pois podem afetar consideravelmente grande parte dos recursos naturais, sendo um grande problema para as estações de tratamento convencionais. A descarga desses efluentes em ambientes naturais é muito problemática para a vida aquática e mutagênica para a vida humana, o que levou a que o estudo de tratamento de efluentes tenha aumentado muito nos últimos anos.

Por isso tem-se notado uma tendência crescente por parte das empresas em procurar alternativas que levem a soluções cada vez mais eficazes, no que diz respeito ao destino dos contaminantes gerados nos seus processos de produção. Daí a procura de métodos de tratamento mais eficazes em termos de custos e com aplicação prática.

Os efluentes da indústria química apresentam alta complexidade, pois possuem diferentes composições físicas e químicas, grande diversidade de compostos (por exemplo corantes sintéticos) e distintas potencialidades de toxicidade. Contêm também significativas concentrações de matéria orgânica, elevados valores de COT (Carbono Orgânico Total) e níveis elevados de CQO (Carência Química de Oxigênio) e com compostos na sua maioria não-biodegradáveis, tornando-os um dos mais difíceis de tratamento e um dos mais poluentes. Estes efluentes quando não corretamente tratados podem causar sérios problemas de contaminação ambiental.

Há, portanto, a necessidade de tratamento das águas industriais, através de processos que podem ser físico-químicos, biológicos ou químicos.

As principais técnicas atualmente utilizadas para a descontaminação de águas provenientes da indústria química envolvem processos de adsorção com carvão ativado. No entanto, estes processos podem ser caros, ineficientes e frequentemente produzem uma quantidade elevada de resíduos secundários (Kunz et al., 2002; Silva, 2002).

As técnicas tradicionais de tratamento aplicadas em efluentes industriais, tais como a coagulação/floculação, decantação, separação por membranas (ultrafiltração, osmose reversa) ou a eliminação por adsorção em carvão ativado, apenas fazem uma transferência de fase do poluente. Os processos biológicos utilizados com maior frequência estão representados pelos sistemas de lamas ativadas; este processo consiste na degradação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. Infelizmente, o processo apresenta o grande

inconveniente de ser bastante suscetível à composição do efluente, além de produzir um grande volume de lama.

Todos os processos citados acima apresentam uma similaridade no que se refere ao destino dos poluentes contidos no efluente: essas substâncias são apenas separadas da fase líquida e permanecem na lama biológica ou adsorvidas no carvão, por exemplo. Este facto exige um cuidado na disposição ou no tratamento posterior desses resíduos.

Além destes aspetos deve ser considerada a real eficácia do tratamento relativamente aos investimentos inerentes à tecnologia e a sua inserção como um processo confiável para grandes volumes de tratamento.

Em geral, na indústria têxtil os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lamas ativadas. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes, por exemplo (Kunz et al., 2002).

Infelizmente, o problema relacionado com a acumulação de lama torna-se crítico, uma vez que o teor de poluentes adsorvidos é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento. Por todos estes motivos, o estudo de novas alternativas para o adequado tratamento de efluentes deve ser considerado como uma prioridade dos profissionais que atuam nesta área de trabalho.

Por outro lado, por vezes o nível de toxicidade de um efluente é bastante alto, impossibilitando inclusivamente o tratamento direto pelos métodos biológicos convencionais. Nesta situação, a oxidação química pode ser utilizada como um pré-tratamento, diminuindo a toxicidade e/ou aumentando a biodegradabilidade. Por estas razões, os esforços recentes têm sido direcionados para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento destrutivo, levando à eliminação parcial ou total de poluentes recalcitrantes e perigosos. Assim, o recurso a processos de oxidação avançada (POA), como os processos Fenton e foto-Fenton, pode ser uma boa opção para tratar uma grande variedade de compostos presentes em efluentes industriais. Pode também ser utilizada como pós-tratamento, para oxidar resíduos não biodegradados no processo biológico.

Neste sentido, este trabalho incidir-se-á no estudo a nível académico da oxidação de um efluente sintético com reagente de Fenton. De modo a verificar quais os parâmetros ótimos a usar na instalação piloto usada na unidade curricular PEQ IV (Práticas de Engenharia Química IV), e na qual está disponível um reator semi-contínuo, far-se-á um estudo paramétrico detalhado analisando o efeito das principais condições operatórias na eficiência do processo.

1.2 Organização da Tese

Na Introdução da tese é apresentado o enquadramento do trabalho e os motivos pelos quais se torna necessário desenvolver um método de oxidação química no tratamento de efluentes.

No Estado da Arte (capítulo 2) é apresentada uma breve descrição dos processos de oxidação química, principalmente do processo de oxidação com reagente de Fenton, bem como as suas principais características e aplicações.

Nesta secção são também descritos os fatores condicionantes da oxidação química com o reagente de Fenton bem como os métodos utilizados no acompanhamento da reacção, incluindo quantificação da remoção de compostos orgânicos, nomeadamente em CQO e COT.

Na secção Material e Métodos (capítulo 3) são apresentados os equipamentos, reagentes e procedimentos utilizados ao longo deste trabalho, quer na parte analítica, quer no que diz respeito aos ensaios de oxidação.

Na secção correspondente aos Resultados e Discussão (capítulo 4) apresentam-se os resultados das amostras retiradas ao longo de um ensaio de referência, bem como do efeito das condições operatórias na eficiência do processo oxidativo, ilustrando os desempenhos alcançados e interpretando os resultados do estudo efetuado.

Depois na secção das Conclusões (capítulo 5), encontra-se um resumo do trabalho efetuado e as perspectivas de trabalho futuro.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Oxidação Química

Os Processos de Oxidação Avançados (POA) estão amplamente descritos na literatura, em estudos usando compostos modelo em solução aquosa ou em trabalhos investigando a sua aplicação direta em águas contaminadas ou efluentes industriais. Estes processos são uma alternativa muito promissora e atrativa aos processos clássicos de tratamento, constituindo, provavelmente, uma boa opção num futuro próximo.

Nos últimos 20 anos, os POA têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo. Têm-se mostrado eficientes no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuais e solos contaminados (Gasparini, 2011; Moraes, 2005; Dantas, 2005). A oxidação química consiste em oxidar os compostos orgânicos complexos a moléculas simples. Nos POA são gerados radicais hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), os quais são espécies altamente oxidantes, que podem no limite, e quando em quantidade suficiente, provocar a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e iões inorgânicos (Faria e Castro, 2001). Verifica-se que após o flúor (3,03 V), o radical hidroxilo é o oxidante que possui o maior potencial de oxidação (2,80 V) (Moraes, 2005). Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo. Eles podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozono (O_3) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), e radiação ultravioleta (UV).

A versatilidade dos POA está no facto dos radicais hidroxilo poderem ser gerados a partir de diferentes caminhos.

A formação dos radicais pode dar-se por vários processos, que podem ser classificados como homogéneos ou heterogéneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida. Pode também ser usada radiação. Os Processos Oxidativos Avançados são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação e, muitas vezes, presentes em baixas concentrações. Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos tóxicos, sendo que aqui não ocorre a simples transferência de fase dos poluentes sem qualquer degradação.

Estes processos podem modificar a estrutura química de compostos orgânicos recalcitrantes tornando-os mais simples, de menor massa molar, menos tóxicos aos microrganismos e, consequentemente, com maior biodegradabilidade. Os POA são processos não seletivos,

podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida.

Os POA apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar as seguintes (Gasparini, 2011; Teixeira e Jardim, 2005):

- Degradam (e porventura mineralizam) o poluente e não somente o transferem de fase;
- Têm o benefício de poderem ser usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados em conjugação com outros processos (pré e pós tratamento);
- Têm forte poder oxidante, com velocidade de reação elevada;
- Geralmente não necessitam de um pós tratamento ou disposição final;
- Sendo usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Geralmente melhoram as propriedades organoléticas da água tratada.

Os POA são muito usados no tratamento de efluentes de indústrias como a têxtil, papel e celulose. Porém, podem ser considerados econômica e ecologicamente desadequados para tratar efluentes com elevadas concentrações de compostos orgânicos, uma vez que o consumo de reagentes é diretamente proporcional à quantidade de matéria orgânica.

Entre os POA, a oxidação com reagente de Fenton (mistura de peróxido de hidrogénio e ferro, este último a atuar como catalisador), foi considerada uma tecnologia de tratamento promissora e atraente para a oxidação de efluentes industriais. Além disso, tem sido aplicada a uma vasta gama de poluentes orgânicos, devido à sua simplicidade e facilidade de aplicação, decorrida sob condições moderadas de temperatura e de pressão.

Os produtos químicos utilizados neste processo estão facilmente disponíveis a um custo moderado e não há necessidade de equipamento especial. No processo Fenton, o peróxido de hidrogénio oxida um substrato orgânico catalisado por iões ferrosos, em meio ácido. Esta reação redução-oxidação (redox) complexa está explicada abaixo.

O peróxido de hidrogénio tem sido utilizado durante muitos anos no tratamento de efluentes industriais e de águas de abastecimento, principalmente visando a remoção de matéria orgânica. O H_2O_2 é considerado um oxidante versátil, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio, podendo ser convertido em radicais hidroxilo através da catálise, na presença ou na ausência de radiação. Isso é um fator positivo pois, como já mencionado,

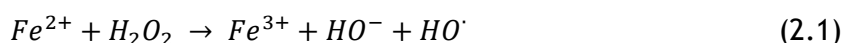
os radicais hidroxilo são considerados espécies mais energéticas para a degradação de compostos recalcitrantes do que o próprio peróxido de hidrogénio.

2.2 Reagente de Fenton

Em 1876, Henry John Horstman Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogénio e iões Fe^{2+} (Fenton, 1876), na oxidação do ácido tartárico. Entretanto, somente a partir da década de 60 vem sendo aplicado como um processo oxidativo avançado para destruição de compostos orgânicos.

O reagente de Fenton tem sido utilizado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes, contendo por exemplo clorofenóis, surfatantes, entre outros, na oxidação de resíduos de lixiviação de aterro e na degradação de corantes, onde se mostrou mais vantajoso que o hipoclorito, ozono e processo eletroquímico (Fernandes, 2011). Além disso, este processo pode ser utilizado apenas para aumentar a biodegradabilidade do contaminante, visando um posterior tratamento biológico, reduzindo-se assim o consumo de químicos.

A oxidação com reagente de Fenton explora a reatividade muito elevada do radical hidroxilo produzido em solução ácida pela decomposição de H_2O_2 catalisada pelo ião ferroso em meio ácido:



Pelo caráter coagulante dos iões ferro, o processo Fenton pode ter função dupla de oxidação e coagulação. Portanto, geralmente o processo de oxidação avançada conhecido como Fenton é composto de quatro etapas: ajuste de pH, reação de oxidação, neutralização e precipitação. Sendo assim, os compostos orgânicos são removidos em dois estágios: oxidação e coagulação.

A utilização do reagente de Fenton implica um passo adicional que é a remoção de lamas formadas. Isso ocorre porque, durante este processo de oxidação é formado um precipitado composto por complexos formados pela reação de hidrólise do ferro. Esta etapa pode ser beneficiada pelo uso de floculantes.

No caso do reagente de Fenton, a oxidação pode não levar à completa mineralização dos poluentes, porque a matéria orgânica pode ser inicialmente transformada em alguns intermediários que são resistentes às reações posteriores de oxidação (Pignatello, Oliveros e Mackay, 2006; Maciel, Santanna Jr. e Dezotti, 2004; Mota et al., 2008). Isto ocorre também devido a complexação dos intermediários com os iões de Fe^{3+} e às diversas reações paralelas que podem ocorrer, abaixo descritas (competição por radicais hidroxilo).

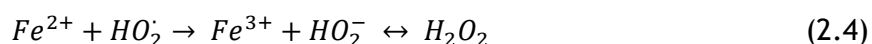
O mecanismo simplificado de geração catalítica de radicais hidroxilo está descrito de seguida (Flaherty, 1997).

Parece ser um consenso geral de que o passo limitante é a formação de radicais hidroxilo através da reação 2.1.

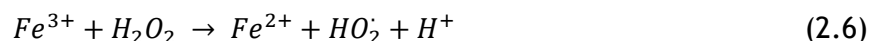
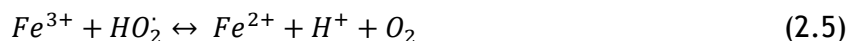
Na ausência de substrato, o radical hidroxilo vai oxidar uma segunda molécula de ião ferroso:



Esta é uma reação paralela indesejável. O peróxido de hidrogénio pode reagir também com radicais hidroxilo, possibilitando a formação do radical hidroperoxilo ($HO_2\cdot$) (reação 2.3), cujo potencial de oxidação ($E_0 = 1,70$ V) é menor do que o do radical hidroxilo ($E_0 = 2,8$ V). Este radical hidroperoxilo pode por sua vez reagir com o ião ferroso, oxidando-o (reação 2.4).



Para a reação em cadeia prosseguir, o ferro (III) formado tem que ser reduzido a ferro (II), através da assim chamada reação tipo Fenton entre o ferro (III) e H_2O_2 (reação 2.6) ou reagindo com o radical hidroperoxilo (se este se tiver formado) pela reação 2.5:



O estudo deste mecanismo, realizado por Metilitsa, levou às seguintes conclusões (Faria e Castro, 2001; Morais, 2005):

com o excesso de iões Fe^{2+} ocorrem preferencialmente as reações (2.1) e (2.2); com o excesso de H_2O_2 em meio ácido ocorrem preferencialmente as reações (2.1), (2.3) e (2.4); e as reações (2.5) e (2.6) são desprezáveis. Para concentrações semelhantes de Fe^{2+} e H_2O_2 ocorrem apenas as reações (2.1), (2.2), (2.3) e (2.4).

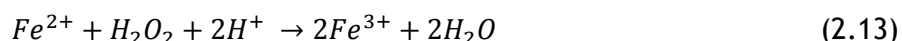
Em 1949 Mertz e Waters demonstraram que a oxidação da matéria orgânica com reagente de Fenton pode ocorrer através de uma mecanismo de reação em cadeia na qual a etapa limitante é a formação de radicais hidroxilo (eqs. (2.7) a (2.12)).





É bom salientar que radicais hidroperoxilo ($\text{HO}_2^{\cdot}$) são oxidantes menos efetivos se comparados aos radicais hidroxilo ($\text{HO}^{\cdot}$), e que neste mecanismo a espécie R representa a matéria orgânica a ser degradada.

A sequência de todas estas equações constitui o esquema cinético da reação de Fenton. No entanto, Walling (1975) propôs a simplificação da química global do reagente de Fenton da seguinte forma:



A equação (2.13) sugere que a presença de íons H^+ é requerida na decomposição de H_2O_2 , indicando que é preciso um meio ácido para a produção da quantidade máxima de radicais hidroxilo. Vários autores mostraram que um pH ácido em torno de três é usualmente ótimo para a oxidação com reagente de Fenton.

É importante salientar que as espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} , Fe^{3+}) existem como aquo-complexos. No entanto, para simplificação do texto foram omitidas as águas de hidratação nas reações representadas.

No que diz respeito à cinética da reação, os estudos realizados estão condicionados quer pelo tipo de substrato orgânico presente no efluente, quer pelas condições em que se realiza a oxidação. No entanto, é consensual que a temperatura, a quantidade de matéria orgânica, as concentrações de peróxido e de ferro influenciam a velocidade de reação. Vários estudos indicam que a reação global com reagente de Fenton é de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de substrato orgânico no efluente (Faria e Castro, 2001; Gasparini et al., 2011).

O processo Fenton depende portanto das concentrações dos reagentes, ou seja, $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$, e das características do meio reacional (pH, temperatura e quantidade de constituintes orgânicos e inorgânicos). Estes parâmetros determinam a eficiência da reação global sendo importante entender a relação mútua entre eles em termos de produção e consumo de radicais hidroxilo; estes aspetos serão mais detalhados na secção seguinte.

Estudos anteriores têm demonstrado que a melhor eficiência da oxidação é obtida pela reação (2.1) quando nem o H_2O_2 nem o Fe^{2+} estejam em grande excesso, para não ocorrerem as reações paralelas indesejáveis, de modo que a quantidade máxima de radicais hidroxilo esteja disponível para a oxidação de compostos orgânicos. Por outras palavras, uma relação ideal entre H_2O_2 e Fe^{2+} deve ser fixada para que não haja formação dos radicais hidroperoxilo.

Os regulamentos ambientais podem, obviamente, não exigir a necessidade de oxidação completa, sendo uma oxidação parcial com frequência suficiente para tornar o efluente aceitável (dentro dos limites de toxicidade e de teor de matéria orgânica), ou suscetível de ser ainda submetido a um tratamento biológico, em geral, mais atraente do ponto de vista económico. No entanto, uma quantidade excessiva de ferro solúvel no efluente tratado não é permitida.

O H_2O_2 não consumido na reação não é preocupante porque rapidamente se decompõe para formar apenas água e oxigénio como produtos, o que do ponto de vista ambiental é uma mais valia do uso deste processo.

2.3 Fatores condicionantes da reação

A eficiência da oxidação empregando reagente de Fenton depende das condições do meio reacional (Bidga, 1995). De entre os fatores que podem afetar os processos oxidativos destacam-se a concentração dos reagentes, sendo igualmente importante a relação entre a concentração de oxidante e de catalisador, o tipo de catalisador, o tempo de reação, o pH do meio e a temperatura (Bidga, 1995; Kang e Hwang, 2000; Alves, 2004).

2.3.1 Efeito do pH

Vários autores têm observado que o pH é um fator bastante importante no tratamento Fenton (Barbeni et al., 1987; Watts et al., 1990; Sedlak e Andren, 1991; Li e Peng, 1995).

Lin e Lo (1997) encontraram que o pH 3 é ótimo para a redução da Carência Química de Oxigénio (CQO). Kuo (1992) demonstrou que a descoloração (eliminação total ou parcial da cor) é largamente afetada pelo pH do efluente, sendo que pH's menores que 3,5 se mostraram mais efetivos para o tratamento de todos os corantes estudados. Sims (1983) refere 2-5 como gama ótima do processo Fenton, enquanto Zhu et al. (2001) referem 2-4. Para Rivas (2001) o pH ótimo de trabalho para este processo de oxidação situa-se normalmente entre 3 e 5, mas na oxidação de certas espécies químicas como hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, nitrobenzeno ou aminas, é mais apropriado o pH neutro.

De acordo com Kang e Hwang (2000), a valores de pH superiores a 5, a remoção de CQO foi diminuída pela transição dos iões Fe^{2+} hidratados para espécies coloidais férricas - $Fe(OH)_3$. Estas espécies decompõe cataliticamente o peróxido de hidrogénio em oxigénio e água, impedindo a formação de radicais hidroxilo. Além desse efeito, a precipitação do ferro na forma de hidróxido diminui a quantidade de catalisador disponível para a produção de radicais hidroxilo.

É de realçar que valores inferiores a 3 podem inibir as reações com as espécies de ferro, responsáveis pela continuidade do processo oxidativo (Lucas e Peres, 2006). Para ocorrências de pH superior a 4, dá-se a rápida decomposição de H_2O_2 a água e oxigénio, inúteis no processo oxidativo. A gama considerada ótima para a ocorrência das reações é, na zona ácida, com valores de pH compreendidos entre 3-4, segundo estes autores.

De acordo com Pignatello, Oliveros e Mackay (2006), a faixa ideal de pH para aplicação do processo de reagente de Fenton é ligeiramente abaixo de 3.

Segundo Kwon (1999), para valores de pH inferiores a 2, a produção de radicais hidroxilo diminui, uma vez que o peróxido de hidrogénio tem dificuldade em se decompor por ação do Fe^{2+} . Por outro lado, Varona et al. (1998) referem também que para estes valores de pH a quantidade presente de Fe^{3+} , ferro solúvel, responsável pela continuidade do processo de oxidação, é muito pequena, havendo formação de outras espécies de Fe^{3+} em equilíbrio, como $Fe(OH)^{2+}$.

É importante salientar que a reação de oxidação (que normalmente dá origem à formação de ácidos orgânicos), afeta o pH do meio. Assim, é importante controlar cuidadosamente o pH no reator, de modo a mantê-lo dentro da gama referida (Morais, 2005 e apontamentos de PEQIV).

Segundo Buxton et al. (1988), o potencial padrão de oxidação do radical hidroxilo é 2,7 V em pH ácido e 1,8 V em pH alcalino. Assim sendo, em pH alcalino a velocidade de oxidação dos compostos orgânicos pode ser prejudicada em comparação com a mesma reação realizada em meio ácido, no qual o potencial de oxidação é maior.

Para garantir uma grande disponibilidade de radicais hidroxilo para a destruição dos poluentes orgânicos, é muito vantajosa a remoção de carbonatos dos efluentes a serem tratados, pois os radicais $HO\cdot$ são consumidos a uma elevada velocidade na reação secundária pelos iões carbonato (reações (2.14) e (2.15)):



O carbono inorgânico pode ser facilmente removido controlando o pH. Quanto menor o pH, menor a quantidade de carbono inorgânico, como sugere a equação seguinte:



2.3.2 Temperatura

Controlar a temperatura é importante não só por razões económica como também por razões de segurança.

Apesar da oxidação se tratar de uma reação exotérmica, verifica-se que a velocidade de reação aumenta com o aumento da temperatura (Morais, 2005). No entanto não é conveniente tratar o efluente a temperaturas muito superiores a 40-50 °C, dado que ocorre a decomposição do peróxido em oxigénio e água. Os estudos consultados (Alves, 2004) referenciam temperaturas de operação entre 20 e 40 °C. Alguns desses estudos apontam temperaturas próximas de 30 °C para máxima remoção de CQO.

A reação de oxidação pode demorar a começar, principalmente se a temperatura é inferior a 18 °C (Bigda, 1995). Este é um período crítico, visto que a inicialização do processo pode ser súbita, especialmente se a concentração do peróxido de hidrogénio for alta. É por isso que o peróxido de hidrogénio deve ser adicionado lentamente até que a temperatura atinja os 27-30 °C (Guedes, 1998), sobretudo para efluentes muito carregados. Mesmo depois, como a reação é exotérmica, o peróxido de hidrogénio deve ser adicionado lentamente para prevenir aquecimento excessivo. É por esta razão que neste trabalho se usa um reator semi-contínuo, com adição gradual das soluções de peróxido de hidrogénio e sulfato de ferro ao efluente a tratar, conforme descrito no capítulo 3.

2.3.3 Concentração de Ferro

Na ausência de ferro não se verifica formação de radicais hidroxilo, sendo a oxidação devida apenas ao peróxido de hidrogénio, de menor potencial de oxidação. Aumentando a dose de ferro e fixando todos os outros parâmetros, obtém-se maiores remoções (por exemplo de CQO). Porém, a partir de uma dada concentração, um aumento na dosagem de ferro não causa uma maior remoção. Este facto leva a crer que existe uma quantidade ótima de catalisador a utilizar. Vários estudos indicam que uma razão mássica de $\text{Fe}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:5 (Morais, 2005; Guedes et al., 2003; Alves, 2004; Guedes, 1998) provoca uma remoção de CQO que não é melhorada pela adição de uma maior quantidade de ferro. Também é aconselhável ter um teor mínimo de ferro no meio reaccional (sobretudo em reatores semi-contínuos), o que permite que os tempos de reação não sejam demasiado longos.

O efeito prejudicial de doses excessivas de catalisador pode ser atribuído a reações indesejáveis e competitivas que reduzem a quantidade de radicais disponíveis para oxidar a matéria orgânica, por reação com iões de ferro em excesso (reação (2.2) e (2.4)). Na prática deve ser usada uma concentração ótima com o objetivo de diminuir os custos em reagentes e minimizar a quantidade de Fe^{2+} precipitado (Chen e Pignatello, 1997).

2.3.4 Concentração de Peróxido de hidrogénio

O peróxido de hidrogénio é uma fonte bastante apropriada de espécies reativas. A sua presença no meio reaccional é efetivamente responsável pela geração de radicais hidroxilo,

espécie crucial para degradar a matéria orgânica nos processos Fenton. As baixas concentrações de peróxido tendem a não fornecer a quantidade necessária destes radicais. Por outro lado, altas concentrações de peróxido de hidrogénio podem causar um decréscimo na eficiência de degradação, já que o excesso acaba por atuar como sequestrador de radicais hidroxilo (reação 2.3), formando o radical hidroperoxilo, o qual apresenta um menor potencial de redução ($E_0 = 1,42 \text{ V}$) e também pode reagir com radicais hidroxilo.

2.4 Coagulação

No final do tratamento de Fenton é necessário neutralizar a mistura reacional, que apresenta um pH ácido. Devido à existência de ferro na solução, a elevação do pH provoca a formação de hidróxidos de ferro, que precipitam formando lamas. Estas lamas devem-se à precipitação dos hidróxidos de ferro e de complexos organometálicos insolúveis, estes podem ser removidos da solução.

Segundo Kang e Hwang esta etapa contribui para a remoção de uma percentagem significativa de COT (Kang e Hwang, 2000).

O processo de coagulação que ocorre simultaneamente à oxidação envolve a formação de hidroxí-complexos de ferro. Os produtos dessas reações polimerizam quando o pH é mantido entre 3,5 e 8,5.

O ferro utilizado no processo poderá ser posteriormente recuperado e reciclado.

2.5 Métodos de monitorização da reação

Um fator importante nas reações de degradação envolvidas é, não apenas o desaparecimento dos contaminantes principais, mas a conversão de carbono orgânico em carbono inorgânico na forma de CO_2 para que seja assegurado que tanto o contaminante como quaisquer subprodutos tenham sido degradados. A degradação pode ser parcial mas aceite como tal se o produto final for inócuo. Assim, a sua monitorização pode ser feita através de várias análises, conforme o objetivo, a necessidade e até mesmo os meios disponíveis. As técnicas mais importantes e vulgarmente usadas para se avaliar a eficiência do processo de oxidação são as seguintes:

CQO (Carência química de oxigénio), que mede o oxigénio necessário para oxidar a matéria orgânica e inorgânica contida numa amostra química.

COT (Carbono orgânico total), que é definido como a soma de todos os carbonos ligados organicamente em espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas. Este parâmetro fornece uma indicação quantitativa em relação à mineralização dos compostos orgânicos presentes.

Para determiná-lo, as moléculas orgânicas são convertidas a CO_2 , uma forma molecular simples, que pode ser medida quantitativamente.

Numa instalação de tratamento de águas residuais com reagente de Fenton, é importante ter um critério de paragem da reação. Para tal, é necessário um meio para avaliar *in situ* a extensão da reação, uma vez que os métodos analíticos acima referidos não são imediatos.

Uma possibilidade é a monitorização da temperatura. As transformações químicas envolvidas são exotérmicas. À medida que a reação decorre a temperatura vai aumentando gradualmente até estabilizar ou mesmo diminuir, dependendo da temperatura do meio circundante. A partir dessa altura supõe-se que a reação abrandou e que a remoção de CQO/COT não será significativa.

No caso de se tratar um efluente corado, pode utilizar-se a medição de absorvância para acompanhamento da reação. Porém, vários estudos indicam que a velocidade de remoção de cor é bastante superior à de remoção de COT (Fernandes, 2011), o que complica a análise no caso de efluentes complexos.

Um método muito utilizado é a monitorização através de um eléctrodo de ORP (Potencial de Oxidação-Redução). O consumo de radicais hidroxilo traduz-se numa diminuição do valor de ORP. Assim, quando a velocidade de reação é máxima, o valor de ORP atinge um valor de decaimento mais significativo, voltando a subir se a adição de peróxido de hidrogénio não for interrompida (caso de reator semi-contínuo). O melhor método de monitorização será, certamente, uma combinação dos métodos descritos anteriormente.

2.6 Vantagens e desvantagens do Processo Fenton

As principais vantagens da oxidação química com reagente de Fenton são as seguintes:

- ✓ tanto o ferro como o peróxido de hidrogénio são baratos e de baixa toxicidade;
- ✓ não há qualquer limitação de transferência de massa;
- ✓ o processo é tecnologicamente simples e não necessita de altas pressões nem altas temperaturas;
- ✓ pode ser usado para tratamento de águas residuais em situações em que os poluentes são tóxicos para a população de microrganismos;
- ✓ permite a degradação de moléculas de elevado peso molecular como PAHs e pentacloroetileno (PCE), refratárias para a degradação biológica;
- ✓ os custos de equipamento podem ser mais baixos quando comparados com os necessários para o processo de oxidação por UV/ H_2O_2 ou outros;
- ✓ não precisa de radiação;

- ✓ o custo de operação e de manutenção é reduzido;
- ✓ facilidade operacional em relação aos processos de ozonização;
- ✓ permite dar uma resposta imediata no caso de graves problemas ambientais, uma vez que o arranque da instalação é rápido (Flaherty e Huang, 1997), sendo capaz de degradar praticamente todas as classes de compostos orgânicos.

As desvantagens associadas ao processo são os baixos valores de pH requeridos, o que restringe as aplicações do método, e a produção de lama com hidróxidos de ferro e complexos organometálicos insolúveis, que requer tratamento apropriado.

Este método pode também ser combinado com outras tecnologias de tratamento para atingir-se um tratamento aceitável do ponto de vista económico.

2.7 Aplicações

O reagente de Fenton pode ser aplicado a águas residuais, lamas ou solos contaminados e os objetivos podem ser:

- Destruição dos poluentes orgânicos (fenóis, formaldeído, benzeno, tolueno, xileno e resíduos resultantes das indústrias dos corantes, borracha, pesticidas e aditivos plásticos, entre outros);
- Redução da toxicidade;
- Aumento da biodegradabilidade;
- Alteração da cor e cheiro;
- Diminuição da CBO, CQO e COT.

As principais indústrias químicas que utilizam o Fenton para o tratamento das suas águas residuais são:

- Produção de inseticidas;
- Produção de tintas e corantes;
- Explosivos;
- Plásticos;
- Petroquímica.

3 Descrição Técnica

3.1 Instalações experimentais

As experiências realizadas neste trabalho foram realizadas em reator semi-contínuo. Nesta secção está descrita detalhadamente a instalação experimental utilizada, apresentada na figura 3.1.

A designação de reator semi-contínuo tem a ver com o facto de que tanto a solução de peróxido de hidrogénio como a de ferro (II) são continuamente alimentadas ao reator, mas não há nenhum efluente de saída. Portanto, o volume de mistura da reação aumenta com o tempo.

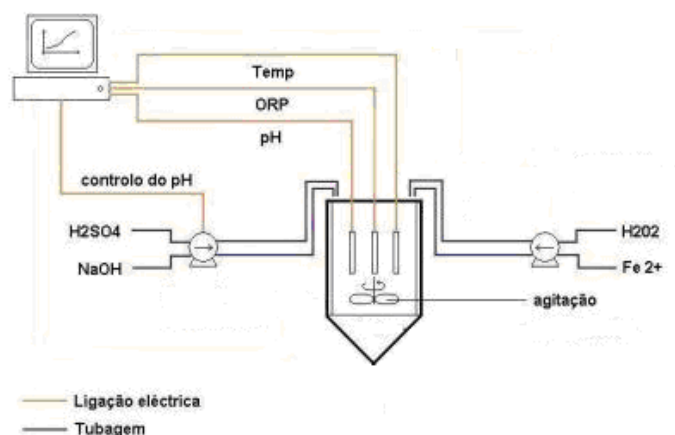


Figura 3. 1- Representação da instalação experimental, adaptado de Faria e Castro, 2001.

Como se pode observar na figura 3.1, o peróxido e o ferro são alimentados separadamente, por intermédio de uma bomba peristáltica (Gilson), e só já dentro do reator se juntam para formar o reagente de Fenton e originarem os radicais hidroxilo. A adição de reagente é controlada através do computador.

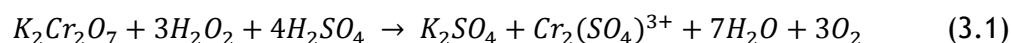
Existem dois eléctrodos e um termopar que permitem monitorizar, em tempo real, as variações de pH, de temperatura e de ORP. A aquisição das leituras e o controlo do processo são realizados através de uma interface fazendo uso do software *LabView 5.0*. Uma pequena parte do efluente é recirculado por uma bomba (Watson Marlow) e medido num colorímetro (Ciba-Corning) (de forma a medir a absorvância).

O valor do pH no reator é controlado em cada instante através da adição de ácido ou base, uma vez que no *software LabView* foi implementado um algoritmo de controlo PID. Este controlo do pH permite a monitorização da reação pelo ORP.

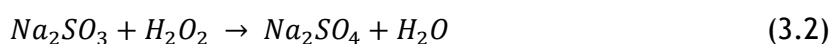
Esta instalação permite que se realizem ensaios à escala piloto, com valores de pH bem definidos e geralmente constantes ao longo do tempo (dependendo dos parâmetros do controlador especificados), permite verificar a evolução do ORP, da absorvância e da temperatura ao longo da reação e observar visualmente o aspeto da mistura reacional durante o decorrer do tratamento.

É importante ressaltar que não foi objetivo da pesquisa testar diferentes tipos de efluentes sintéticos, mas apenas simular a situação de carga orgânica juntamente com corante, de modo a ser mais perceptível visualmente a oxidação. A oxidação do corante é sempre mais rápida que o resto da matéria orgânica presente no efluente sintético, como aliás se verá posteriormente.

Vale a pena destacar que a presença de peróxido de hidrogénio residual, remanescente após o tratamento dos efluentes, interfere, principalmente nas análises de carência química de oxigénio (CQO), de acordo com a reação:



Para corrigir esta interferência analítica adicionava-se base (NaOH) para neutralizar o efluente da amostra. A presença de peróxido de hidrogénio residual também interfere com a análise de COT, por isso utilizou-se sulfito de sódio (Na_2SO_3) como agente redutor. A quantidade de Na_2SO_3 a ser adicionada nas amostras era calculada por estequiometria utilizando a reação:



Sabendo a quantidade de peróxido de hidrogénio adicionado até ao momento em que se retira cada amostra, sabe-se a quantidade máxima de H_2O_2 que pode existir numa dada amostra. Colocou-se quantidade de Na_2SO_3 em excesso nos frascos das amostras por forma a se interromper eventual reação entre o peróxido de hidrogénio residual e ferro dissolvido.

3.2 Materiais

O efluente utilizado neste estudo foi um efluente sintético feito a partir de água, açúcar e corante (azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) da Holliday's).

Para os ensaios de oxidação utilizou-se como catalisador $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ com 99,5% de pureza (m/m) como fonte de Fe^{2+} , adquirido na VWR Chemicals BDH Prolabo; utilizou-se H_2O_2 a 35% (v/v), adquirido na Valente e Ribeiro Lda; para parar a reação nas amostras retiradas ao longo dos ensaios de oxidação (conforme explicado na secção 3.1), usou-se Na_2SO_3 adquirido na Merck; de modo a iniciar a reação a um pH estipulado, recorreu-se à adição de ácido ou base,

conforme a necessidade. Para tal, usou-se H_2SO_4 , 96% de pureza (v/v), adquirido na Emsure ou NaOH, 98% de pureza (m/m), da VWR Chemicals BDH Prolabo.

Para a análise da Carência Química de Oxigênio (CQO) foram utilizados ainda o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) da Merck e o sulfato de prata (Ag_2SO_4) da Merck.

3.3 Métodos analíticos

3.3.1 Determinação da Carência Química de Oxigênio

A CQO baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio a temperaturas elevadas e em meio ácido contendo catalisador (Fernandes, 2011; Morais, 2005; Silva, 2002). A determinação da CQO permite medir a quantidade de oxigênio necessária para oxidar, quimicamente, a matéria orgânica presente numa amostra de água, com formação de dióxido de carbono e água. A CQO baseia-se no facto de a maioria dos compostos orgânicos ser oxidada por uma mistura de dicromato de potássio com ácido sulfúrico, em condições de ebulição. Neste processo, o dicromato de potássio é reduzido, originando Cr^{3+} ; esta quantidade de Cr^{3+} é determinada apenas depois da completa oxidação das substâncias, e é usada como uma medida indireta do conteúdo orgânico presente no efluente.

Neste sentido, preparou-se uma solução de concentração conhecida de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), previamente seco. Adicionou-se H_2SO_4 e sulfato de mercúrio (II). Foi entretanto preparada uma segunda solução contendo sulfato de prata em meio fortemente ácido. Num tubo de refluxo (com tampa), colocam-se: 2,5 mL da amostra, 1,5 mL da solução digestora (dicromato de potássio) e 3,5 mL de solução de ácido sulfúrico e sulfato de prata (Fernandes, 2011; Morais, 2005; Silva, 2002).

Colocam-se os tubos fechados no digestor (Digestor de CQO VWR Standard Heatblock) a 150 °C, por duas horas. Após a digestão deixa-se arrefecer.

O valor da CQO foi determinado a partir da leitura da absorvância a um comprimento de onda de 600 nm num espectrofotómetro ultravioleta/visível (Jenway 6300 Spectrophotometer), usando uma curva de calibração previamente traçada (ver anexo 1).

3.3.2 Determinação do Carbono Orgânico Total

O teor em carbono orgânico total (COT) resulta da presença de uma grande variedade de compostos orgânicos em diferentes estados de oxidação e, contrariamente à CQO e CBO, não depende do estado de oxidação da matéria orgânica e não sofre influência de compostos inorgânicos ou de outros elementos químicos como o azoto e o hidrogénio que também se encontram nos compostos orgânicos.

A análise de carbono orgânico total é uma técnica fácil e rápida. Utilizou-se o equipamento TOC-5000A (Shimadzu), no qual a amostra de efluente é injetada e conduzida a um forno de alta temperatura ($680\text{ }^{\circ}\text{C}$) com catalisador de platina, sob atmosfera contendo O_2 . Toda a matéria orgânica é oxidada a CO_2 , determinado por um sensor de infravermelho não dispersivo (NDIR). A área do sinal de pico do dióxido de carbono foi convertida para concentração de carbono total (TC) usando uma curva de calibração obtida com padrões de biftalato de potássio de concentrações conhecidas. Parte da amostra é purgada com solução de H_3PO_4 para determinação de carbono inorgânico (IC) a partir de uma curva de calibração obtida com padrões de carbonato e bicarbonato de sódio de concentrações conhecidas. A diferença entre os valores de TC e IC forneceu os valores de COT.



Figura 3. 2- Equipamento TOC 5000 da Shimadzu.

Concluindo, a análise do COT processa-se em duas fases:

1. determinação do carbono total por oxidação catalítica;
2. determinação do carbono inorgânico por acidificação da amostra, transformando todo o carbono inorgânico que se encontra sob a forma de carbonato e bicarbonato em dióxido de carbono.

Os valores de COT determinados representam a média de pelo menos duas medições, se o CV (coeficiente de variação) apresentado pelo aparelho fosse inferior a 2%.

3.4 Experiências de oxidação química

A oxidação química de uma solução de açúcar e corante com uma certa concentração foi conduzida num reator semi-contínuo (ver figura 2). O reator é equipado com um agitador mecânico, um termopar, um eletrodo de pH e um medidor de potencial de oxidação-redução. A absorvância também é constantemente monitorada.

Em todas as experiências, o volume de efluente usado foi de 12 L, e adicionou-se 3 g de corante e 20 g de açúcar, o que corresponde a $683,88\text{ mg/L}$ de COT e $2880\text{ mgO}_2/\text{L}$ de CQO. O reagente de Fenton foi continuamente introduzido dentro do reator a um caudal estabelecido.

No início do ensaio, procedeu-se do seguinte modo: primeiro aqueceu-se a água residual até se atingir a temperatura desejada (dependendo do ensaio realizado), e posteriormente ajustou-se o pH da água residual inicial; os ensaios ocorreram geralmente a um pH de 2,5, valor escolhido tendo como base vários artigos da especialidade (Pignatello, Oliveros e Mackay, 2006; Sims, 1983; Zhu, 2001). Por isso, em todas as experiências o pH foi inicialmente ajustado, pela adição de soluções de NaOH de 2,5 M ou H₂SO₄ de 1,25 M. Após o ajuste do pH, adicionou-se um ligeiro excesso de ferro à mistura reacional, para garantir um teor mínimo para que os tempos de reação não sejam demasiado longos. Diferentes concentrações de Fe²⁺ foram testadas, procurando avaliar a influência deste parâmetro na capacidade de oxidação do processo Fenton. O tempo zero corresponde ao início da chegada do reagente de Fenton ao reator.

Uma vez iniciada a reação, ao fim de determinados períodos de tempo procedeu-se à extração de um determinado volume de meio reacional para um frasco, onde previamente se introduziu Na₂SO₃ suficiente para parar a reação, o qual consome instantaneamente o peróxido de hidrogénio residual. Usou-se sempre um excesso de sulfito em relação à quantidade de peróxido de hidrogénio que poderia existir na amostra, tendo-se verificado que cerca de 1x (quantidade estequiométrica) chegava para parar a reação, ou seja a mesma quantidade de H₂O₂ naquele momento. Esta quantidade foi determinada em ensaios preliminares, nos quais se usaram quantidades variáveis de sulfito em cada amostra (ver anexo 2). Deste modo é possível determinar o teor de COT e CQO presente no reator nesse instante.

O avanço da reação foi monitorizado pelo ORP, pela temperatura e pela absorvância, sendo a adição do reagente de Fenton interrompida quando os valores de ORP e de temperatura eram constantes ou até diminuía de valor. Isso representa o abrandamento da reação, e a partir daí a remoção de CQO não será significativa. Para garantir que a reação não prossegue no frasco da amostra é conveniente interromper a reação. Entre outras maneiras, elevando o pH mostrou também ser eficiente, uma vez que a valores de pH iguais ou superiores a 7, a decomposição do peróxido de hidrogénio (em água e oxigénio) é acelerado. Assim, neutralizou-se a solução final presente no reator por adição de NaOH até se obter um pH aproximadamente neutro, 7, o que também permite a precipitação de hidróxido de ferro. Desta forma podia-se caracterizar o efluente final, para posterior análise de COT e CQO, uma vez que a adição de sulfito interfere com a medição da última.

Note-se que todas as experiências efetuadas foram realizadas em duplicado, de modo a saber a reprodutibilidade dos resultados.

4 Resultados e Discussão

Uma vez que a eficiência do processo Fenton é influenciada pelas condições operacionais, iniciou-se o estudo realizando um ensaio de referência de modo a avaliar a evolução dos parâmetros ao longo do ensaio. Posteriormente realizou-se vários ensaios de modo a determinar os valores dos parâmetros que apresentassem uma melhor eficiência. No anexo 3 e 4 encontram-se apresentados os resultados de todos os ensaios efetuados.

4.1 Ensaio de referência

Primeiro começou-se por analisar o comportamento dos teores de COT e CQO ao longo da reação. Para isso realizou-se uma experiência em que se utilizou os seguintes parâmetros: 2,5 de pH, temperatura inicial de 30 °C, caudal de reagente de Fenton de 0,05 mL/s (cada), 6,25 M da solução aquosa de peróxido de hidrogénio e 0,5 M da solução aquosa de ferro. Neste ensaio foram retiradas várias amostras ao longo do tempo, para posterior análise.

A adição de reagente de Fenton provoca um aumento do ORP, uma vez que os radicais hidroxilo gerados são espécies muito oxidantes. Por outro lado, o avanço da reação e o inerente consumo de radicais provoca uma diminuição do valor do ORP. A curva do ORP apresentada na figura 4.1 resulta da soma destes dois efeitos contrários, devendo-se levar em linha de conta que se trata de um reator semi-contínuo (com adição do reagente de Fenton a caudal constante). Logo após o início da adição do reagente de Fenton não se nota uma variação significativa do ORP, pois a concentração de radical hidroxilo em solução é ainda baixa. Uma vez que se vão acumular dentro do reator, passado pouco tempo a velocidade de oxidação da matéria orgânica aumenta. A depressão acentuada verificada de seguida corresponde ao intervalo de tempo em que o consumo de radicais é superior à quantidade de radicais formados pelo reagente de Fenton.

A partir desta altura (cerca dos 40 minutos) verifica-se um aumento do valor do ORP, o que supostamente indica uma diminuição da velocidade de consumo de radicais hidroxilo, isto é, um abrandamento da reação de oxidação, por força da diminuição da concentração de matéria orgânica presente no reator. Depois do abrandamento da reação, a adição de reagente de Fenton não se reflete numa variação de ORP, o que se pode verificar pela formação do patamar final, aproximadamente a partir dos 55 minutos.

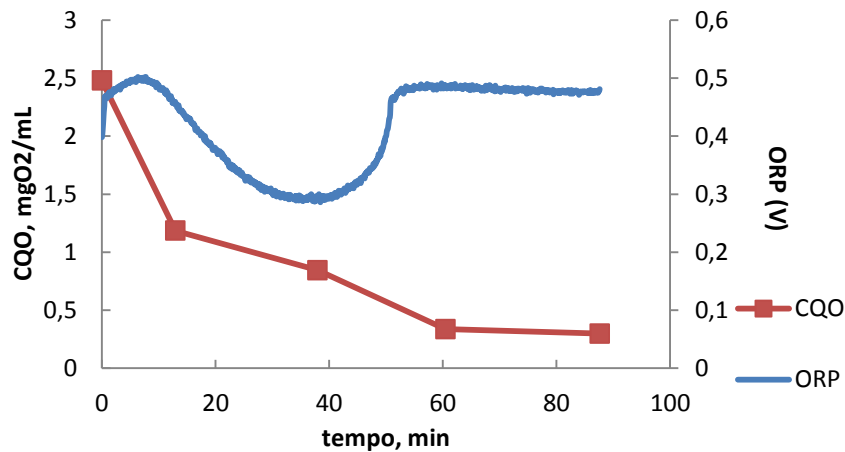


Figura 4. 1- Evolução do ORP e valores de CQO ao longo da reação (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H₂O₂]=6,25 M, [FeSO₄]=0,5 M).

Analisando a figura 4.1 pode observar-se que a diminuição da CQO é mais rápida no início da oxidação e mais lenta no final. Estes resultados permitem ainda concluir que o ORP é um método razoável para a monitorização da evolução da reação. Pode utilizar-se a formação do patamar final do valor do ORP como critério de paragem de adição de reagente de Fenton, já que, a partir deste ponto, a remoção de matéria orgânica conseguida não é muito significativa.

As fórmulas de cálculo de remoção de CQO e COT apresentam-se na equação 4.1 e 4.2, respetivamente.

$$\text{Remoção CQO}(\%) = \frac{CQO_i \times V_i - CQO_f \times V_f}{CQO_i \times V_i} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{Remoção COT}(\%) = \frac{COT_i \times V_i - COT_f \times V_f}{COT_i \times V_i} \times 100 \quad (4.2)$$

Para verificar a eficiência de remoção em termos de gasto de reagentes utilizou-se as seguintes fórmulas (equação 4.3 e 4.4):

$$\text{Remoção CQO} \left(\frac{mgO_2}{mol H_2O_2} \right) = \frac{CQO_i \times V_i - CQO_f \times V_f}{Q_{H_2O_2} \times t_{op} \times C_{H_2O_2}} \quad (4.3)$$

$$\text{Remoção CQO} \left(\frac{mgO_2}{mol Ferro} \right) = \frac{CQO_i \times V_i - CQO_f \times V_f}{Q_{Ferro} \times t_{op} \times C_{Ferro}} \quad (4.4)$$

A variável V corresponde ao volume de efluente no reator, t_{op} corresponde ao tempo de reação, Q é o caudal e C é a concentração.

Estes resultados mostram que o reagente de Fenton conseguiu reduzir o teor de matéria orgânica desde, sensivelmente, 2,48 até 0,299 mgO₂/mL, o que corresponde a uma remoção de cerca de 87,6% de CQO (ver Anexo 3).

Na figura 4.2 encontra-se representado o perfil de CQO e de COT, note-se que nos primeiros 10 minutos o COT varia pouco, enquanto que a CQO diminui bastante. No final, ocorre precisamente o contrário, a CQO não apresenta nenhuma diminuição, enquanto o COT ainda decresce.

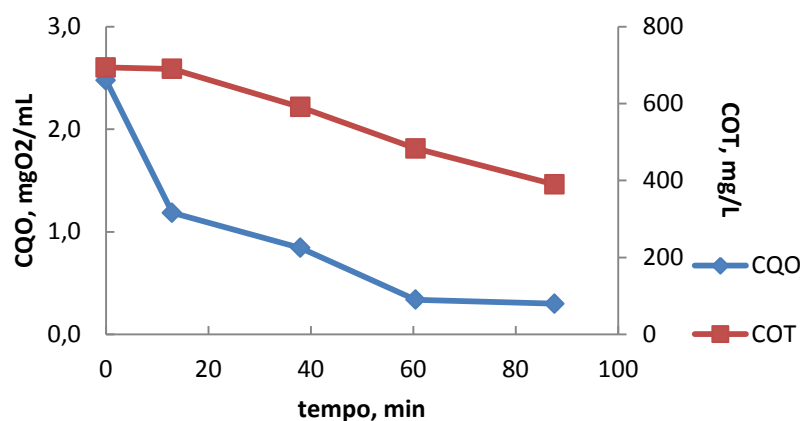


Figura 4. 2- Representação gráfica do perfil de CQO e de COT ao longo da reação (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H₂O₂]=6,25 M, [FeSO₄]=0,5 M).

A temperatura e o ORP são dois dos métodos possíveis para monitorizar o avanço da reação. A figura 4.3 compara a evolução destes dois parâmetros ao longo do mesmo ensaio.

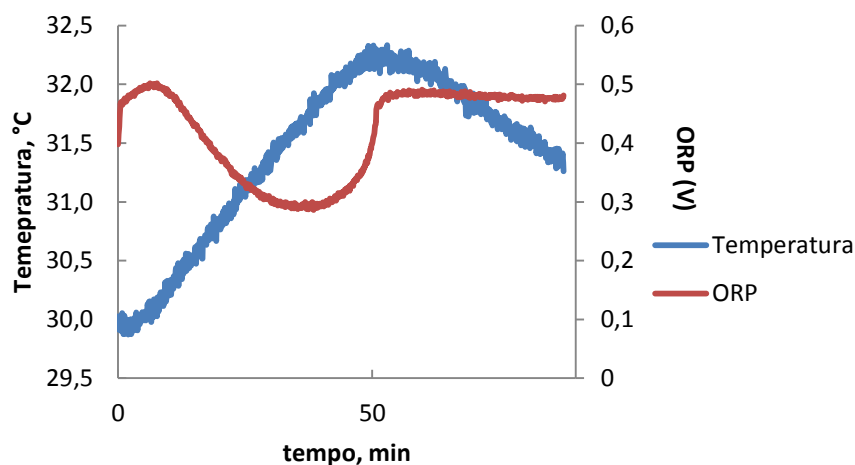


Figura 4. 3- Comparação da evolução da temperatura e ORP (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H₂O₂]=6,25 M, [FeSO₄]=0,5 M).

A figura 4.3 mostra que a exotermicidade do processo oxidativo é, nas condições empregues, responsável pelo aumento da temperatura da mistura reaccional (note-se que o reator não é isolado e não há qualquer controlo de temperatura, apenas o aquecimento inicial do efluente). Como se pode observar, a estabilização do ORP após cerca de 50-60 min é acompanhada pela estabilização/diminuição da temperatura (pois o meio ambiente encontra-

se a uma temperatura inferior). Para efeitos práticos, pode dizer-se que a temperatura e o ORP acompanham do mesmo modo o andamento da reação.

Tal como acontece com o valor de ORP, verifica-se uma relação entre a remoção de matéria orgânica e o aumento de temperatura. A temperatura da mistura reacional deixa de aumentar quando a remoção de CQO abrandar, como se apresenta na figura 4.4. Assim, parece também válido utilizar a temperatura como critério de paragem do tratamento.

A utilização da temperatura é, no entanto, mais limitada, dando pouca informação sobre a evolução da reação. Além disso, é um método mais sensível a influências externas, nomeadamente a fatores que influenciem a transferência de calor do reator para o exterior.

Sugere-se, então, a utilização do ORP e da temperatura, em conjunto, como métodos de monitorização e critério de paragem do tratamento de Fenton.

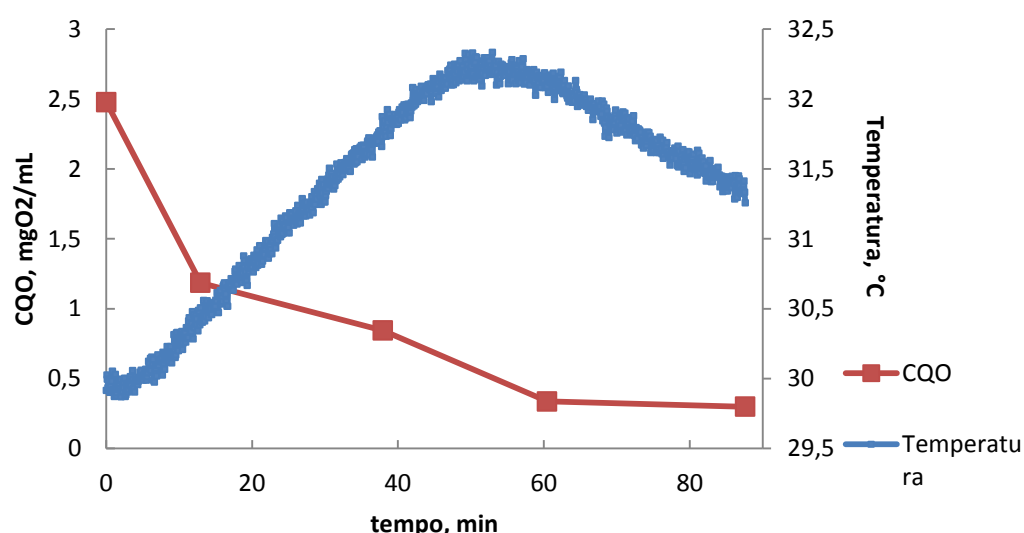


Figura 4. 4- Evolução do ORP e valores de CQO ao longo da reação (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [H₂O₂]=6,25 M, [FeSO₄]=0,5 M).

Na figura 4.5 é apresentada a evolução do pH ao longo do ensaio, e verifica-se que o pH é bem controlado pelo sistema, como se queria. Por isso, quando há a formação de ácidos orgânicos (Guedes et al., 2003) existe um maior consumo de base de modo a se atingir o pH definido.

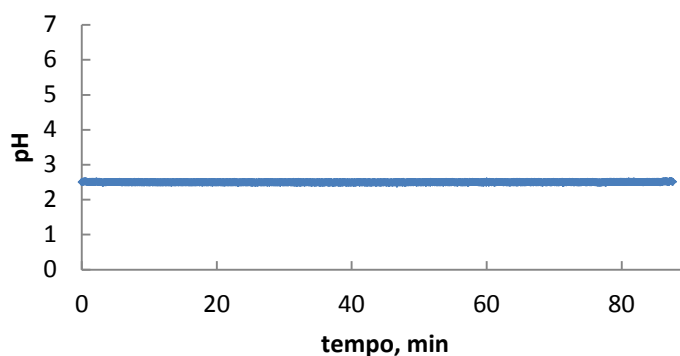


Figura 4. 5- Evolução do pH ao longo da reação (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

A percentagem de remoção de cor é definida pela equação 4.5:

$$R = (1 - Abs_{norm}) \times 100 \quad (4.5)$$

Na figura 4.6 é apresentada a absorvância ao longo da reação, e verifica-se que a remoção de cor é muito rápida, atingindo valores mínimos de absorvância passados 10 min após o início da oxidação.

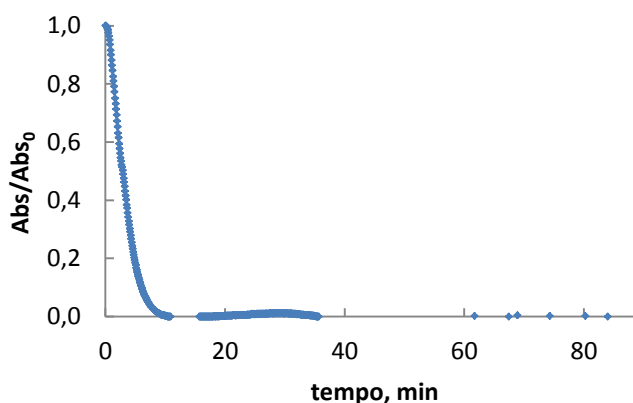


Figura 4. 6- Evolução da absorvância ao longo da reação (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

No anexo 5 encontram-se os resultados de uma experiência adicional, na qual se analisou a evolução de COT ao longo do tempo.

4.2 Efeito do teor de ferro inicial

As experiências que se efetuaram para determinar a influência do excesso de ferro no processo tiveram como condições padrão as seguintes: 30 °C de temperatura inicial; 2,5 de pH; caudal de cada reagente de 0,05 mL/s; $[H_2O_2]=6,25$ M e $[FeSO_4]=0,5$ M. Utilizou-se uma concentração de ferro inicial no efluente de 50 mg/L.

Na figura 4.7 encontra-se representado o perfil da temperatura ao longo da oxidação, para ensaios com e sem ferro inicial.

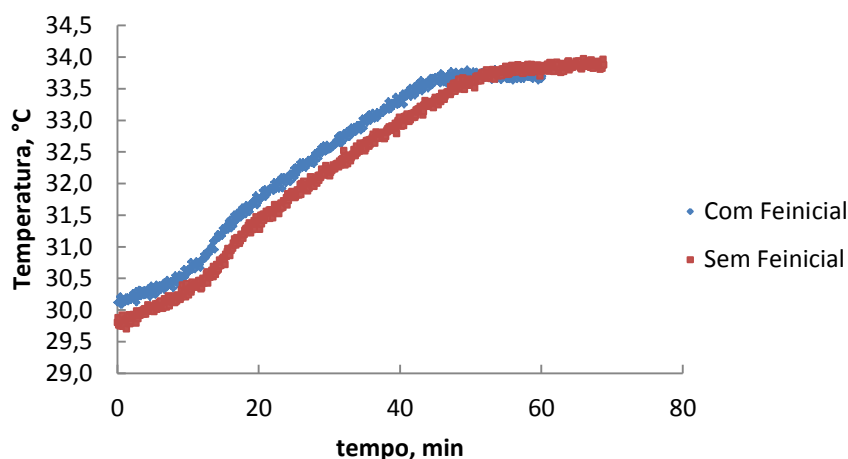


Figura 4. 7- Perfil de temperaturas ao longo do tempo com e sem ferro inicial (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

Verifica-se que a adição de ferro inicial ao efluente a tratar praticamente não influencia o aumento de temperatura, embora pareça que o patamar final seja atingido mais rapidamente.

Na figura 4.8 verifica-se que a adição de catalisador ao efluente presente inicialmente no reator traduz numa oxidação ligeiramente mais rápida do que sem esse excesso colocado no início da experiência.

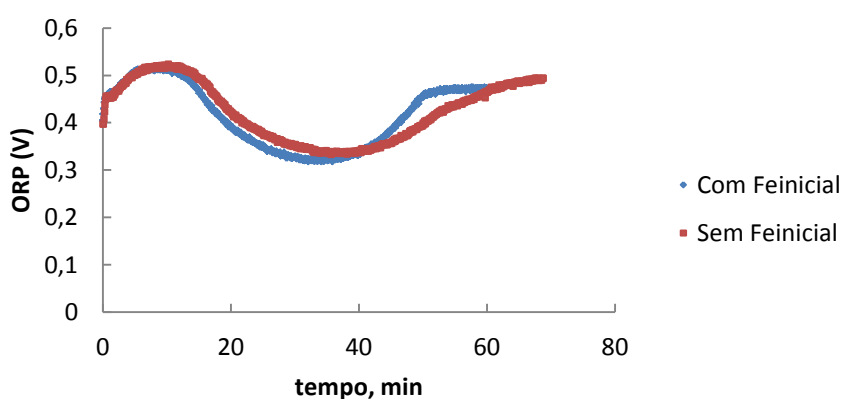


Figura 4. 8- Evolução do ORP ao longo da reação com e sem ferro inicial (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

No que respeita à absorvância normalizada verifica-se que a remoção de cor não apresenta melhores resultados com a adição de catalisador inicial, como se apresenta na figura 4.9.

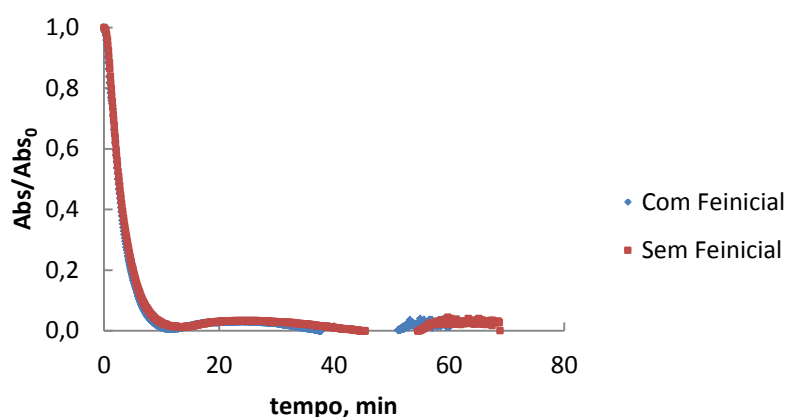


Figura 4. 9- Evolução da absorvância normalizada com e sem ferro inicial (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

Tabela 4. 1- Comparação de remoção de CQO e COT para ensaios com e sem ferro inicial.

	Remoção CQO, %	Remoção COT, %	Remoção CQO, $mgO_2/mol H_2O_2$	Remoção CQO, $mgO_2/mol ferro$
Sem ferro inicial	84,2	38,1	$1,98 \times 10^4$	$3,19 \times 10^5$
Com ferro inicial	87,3	42,0	$2,48 \times 10^4$	$3,73 \times 10^5$

Avaliando a tabela 4.1 conclui-se que será melhor colocar um excesso de sulfato de ferro no início da reação, porque além de contribuir para uma maior rapidez, o processo é mais eficiente na remoção de CQO e COT, apresentando também um menor consumo de reagentes. Por isso nos ensaios realizados posteriormente foi sempre adicionado um excesso de catalisador inicialmente, com uma concentração de 50 mg/L.

4.3 Efeito da temperatura

Posteriormente, começou-se por avaliar a interferência da temperatura na oxidação química, para isso realizou-se vários ensaios com diferentes valores de temperatura inicial, de forma a apurar o de melhor remoção de CQO e COT. As experiências foram conduzidas a temperaturas diferentes, entre os 15 e os 70 °C ($\pm 0,5$ °C).

As experiências que se efetuaram para a escolha da melhor temperatura inicial de operação tiveram como condições padrão as seguintes: 2,5 de pH; caudal de peróxido de hidrogénio e de sulfato de ferro de 0,05 mL/s cada; $[H_2O_2]=6,25$ M; $[FeSO_4]=0,5$ M e sulfato de ferro inicial.

Na figura 4.10 encontra-se representado o perfil da temperatura ao longo da oxidação, para ensaios a diferentes temperaturas iniciais, na gama de 15-70 °C.

Analisando esta figura verifica-se que para os ensaios a temperaturas de 15-30 °C, à medida que se adiciona o reagente de Fenton a temperatura vai aumentando devido ao facto da reação de oxidação ser exotérmica. A formação de um patamar final, ainda durante a adição de reagente de Fenton, dá indicação do abrandamento da reação. Para a temperatura de 70 °C a exotermicidade do processo oxidativo não compensa as perdas para o exterior (reator não isolado), pelo que a temperatura do meio diminui de forma sistemática. A 45 °C os processos equilibram-se, do ponto de vista térmico, de tal forma que o reator opera isotermicamente.

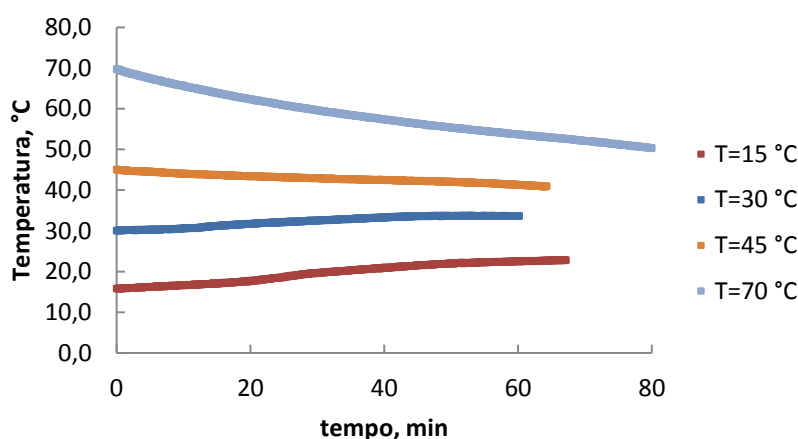


Figura 4. 10- Perfil de temperaturas ao longo do tempo (pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

Na figura 4.11 está representada a evolução do ORP ao longo da reação para ensaios a diferentes temperaturas iniciais. Verifica-se que a temperatura inicial é um parâmetro importante na rapidez da oxidação devido ao aumento da cinética. Verifica-se ainda que 30 °C é a temperatura ótima tendo em conta a rapidez do processo (tendo em conta o tempo que demora a atingir o patamar final de ORP) o que pode ser explicado pela decomposição térmica do H_2O_2 a temperaturas superiores (Morais, 2005; Guedes et al., 2003).

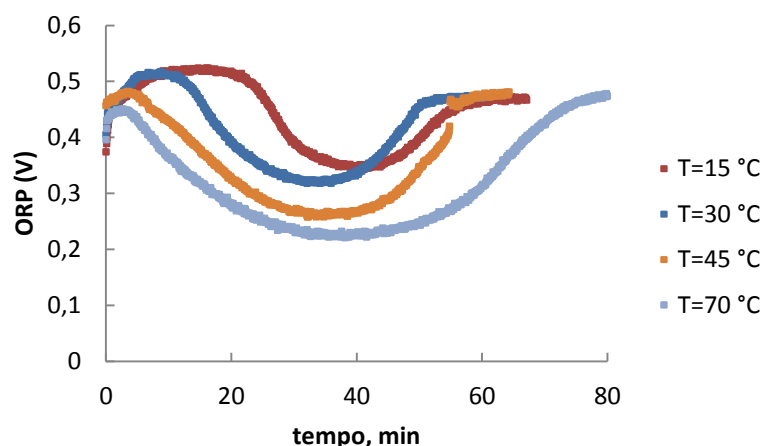


Figura 4. 11- Evolução do ORP ao longo da reação a várias temperaturas ($\text{pH}=2,5$, $\text{caudal}=0,05 \text{ mL/s}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=6,25 \text{ M}$, $[\text{FeSO}_4]=0,5 \text{ M}$).

No entanto no que respeita à absorvância verifica-se que a remoção de cor é praticamente independente da temperatura a que se começa a oxidação, pois não se observa diferença significativa entre os seus perfis, como se apresenta na figura 4.12.

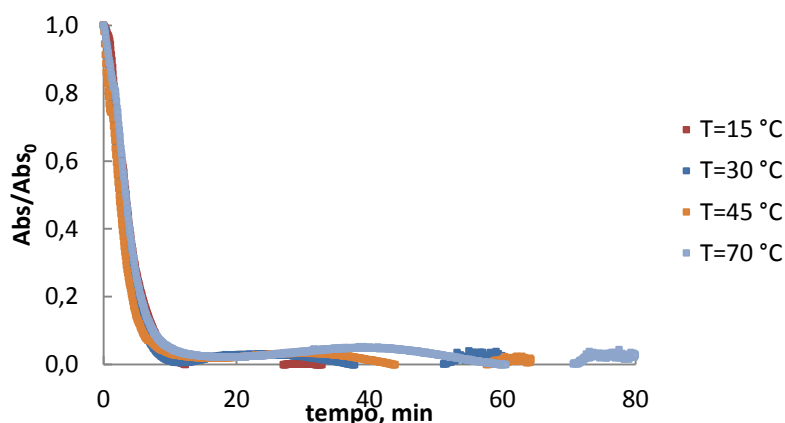


Figura 4. 12- Evolução da absorvância normalizada para diferentes valores de temperatura ($\text{pH}=2,5$, $\text{caudal}=0,05 \text{ mL/s}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=6,25 \text{ M}$, $[\text{FeSO}_4]=0,5 \text{ M}$).

A figura 4.13 mostra o efeito da temperatura sobre a remoção de CQO e COT nos diferentes ensaios. Os resultados indicam que não houve um aumento significativo na remoção de CQO, quando a temperatura foi aumentada de 15 para 30 °C. Para temperaturas superiores o desempenho até é menor, pelas razões acima explicadas. A remoção de COT é quase independente da temperatura do reator, na gama estudada.

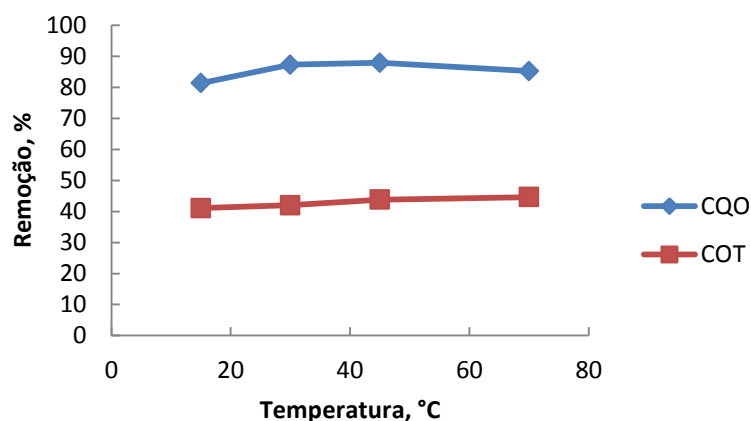


Figura 4. 13- Remoção de CQO e COT a diversas temperaturas ($\text{pH}=2,5$, $\text{caudal}=0,05 \text{ mL/s}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=6,25 \text{ M}$, $[\text{FeSO}_4]=0,5 \text{ M}$).

A uma temperatura mais baixa (15°C), a velocidade da reação é menor, ao passo que a temperaturas superiores a $40\text{-}50^\circ\text{C}$ a decomposição do peróxido de hidrogénio em oxigénio e água torna-se muito significativa. Esta decomposição rápida de H_2O_2 a temperaturas elevadas é um comportamento comum no processo de Fenton, que conduz a uma diminuição do rendimento global (Morais, 2005; Guedes et al., 2003).

Na figura 4.14 encontra-se representada a remoção de CQO por mole gasta de peróxido de hidrogénio para os ensaios a diferentes temperaturas, enquanto na figura 4.15 apresenta-se a remoção de CQO por mole gasta de sulfato de ferro.

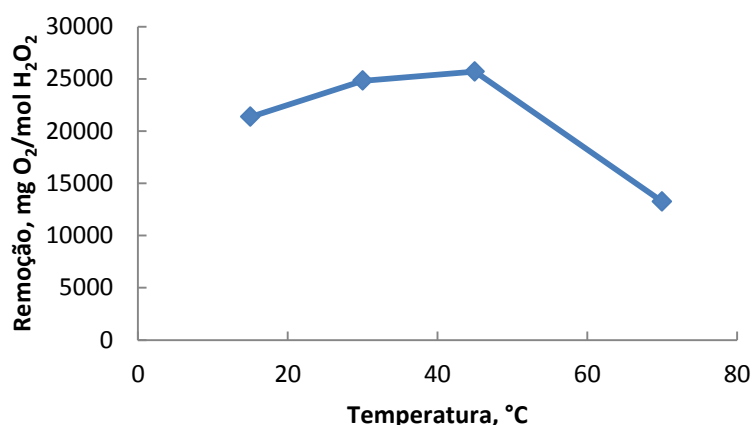


Figura 4. 14- Remoção de $\text{mg O}_2/\text{mol H}_2\text{O}_2$, a diversas temperaturas ($\text{pH}=2,5$, $\text{caudal}=0,05 \text{ mL/s}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=6,25 \text{ M}$, $[\text{FeSO}_4]=0,5 \text{ M}$).

Observando a figura 4.14 e 4.15 verifica-se que em termos de gasto de peróxido de hidrogénio e de gasto de sulfato de ferro, não existe uma diferença significativa nos perfis, aumentando ligeiramente as eficiências na gama $15\text{-}45^\circ\text{C}$, diminuindo depois significativamente para

70 °C. Por isso a escolha mais acertada será uma temperatura de 30-45 °C para iniciar a oxidação. Tendo em conta que é nesta gama de temperaturas que a oxidação prossegue mais rapidamente, e que em termos de remoção de CQO e COT não existem diferenças significativas em relação às outras temperaturas estudadas, optou-se por fixar a temperatura inicial do reator nos ensaios seguintes em 30 °C.

A remoção de CQO obtida para esta temperatura é de cerca de 87% e a remoção de COT é de 42%. Por conseguinte, todos os restantes ensaios foram realizados a 30 °C, de modo a que menos energia de aquecimento deva ser consumida.

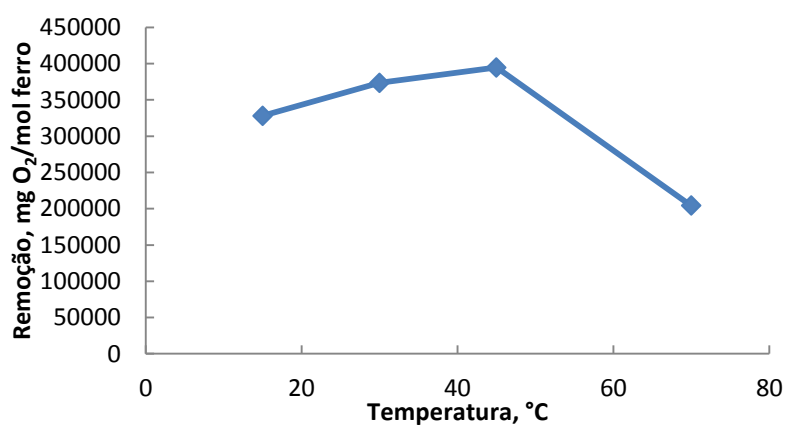


Figura 4. 15- Remoção de $\text{mg O}_2/\text{mol ferro}$, a diversas temperaturas ($\text{pH}=2,5$, $\text{caudal}=0,05 \text{ mL/s}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=6,25 \text{ M}$, $[\text{FeSO}_4]=0,5 \text{ M}$).

4.4 Efeito do pH

Após verificar a melhor temperatura inicial para a oxidação, procedeu-se a vários ensaios para determinar qual o valor de pH apresentaria uma melhor remoção, fixando-se já o valor ótimo de temperatura. As experiências foram realizadas entre o pH 2 a 6.

As experiências que se realizaram para a escolha do melhor pH de operação tiveram como condições padrão as seguintes: 30 °C de temperatura inicial (temperatura ótima como descrito na secção 4.3); caudal de peróxido de hidrogénio e de sulfato de ferro de 0,05 mL/s cada; $[\text{H}_2\text{O}_2]=6,25 \text{ M}$; $[\text{FeSO}_4]=0,5 \text{ M}$ e sulfato de ferro inicial com concentração de 50 mg/L.

Na figura 4.16 encontra-se representado o perfil da temperatura ao longo da oxidação, para ensaios a diferentes pH's.

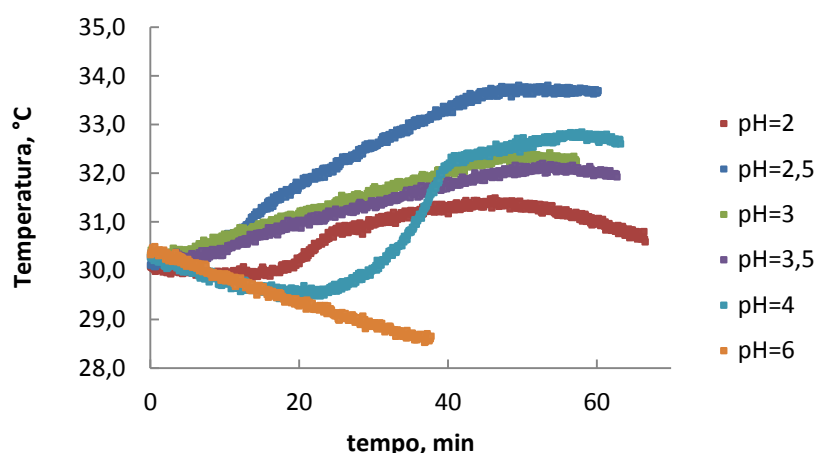


Figura 4. 16- Perfil de temperaturas ao longo do tempo a diferentes pH's (temperatura inicial=30 °C, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

Analisando esta figura verifica-se que na maior parte dos ensaios há um aumento da temperatura do meio reacional, culminando com a formação do patamar final (explicado anteriormente na secção 4.3), e verifica-se desde logo a inexistência de qualquer aumento de temperatura no ensaio correspondente ao do pH igual a 6. Por isso, nestas condições a velocidade de reação é muito baixa ou inexistente até, o que leva desde logo a excluir este valor de pH como válido para este tipo de processo. Isto está de acordo com a literatura, pois a valores elevados de pH o peróxido é instável, decompondo-se em água e oxigénio, e o ferro precipita na forma de hidróxidos, deixando de estar disponível para catalisar o processo (Morais, 2005).

Na figura 4.17 está representada a evolução do ORP ao longo da reação para ensaios a diferentes pH's. Verifica-se que os melhores valores de pH para uma maior rapidez do processo, e assim menor consumo de reagentes, são entre pH na gama de 2-3; a valores de pH superiores o processo torna-se progressivamente mais lento.

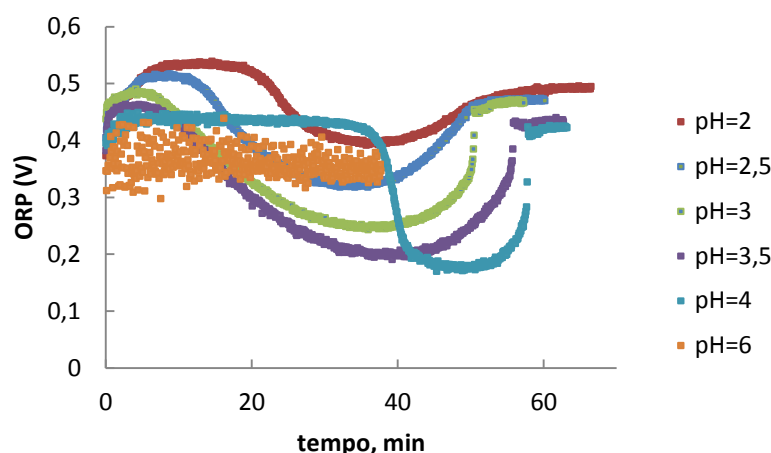


Figura 4. 17- Evolução do ORP ao longo da reação a vários pH's (temperatura inicial=30 °C, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

Como se referiu, a baixa atividade detetada para valores de pH elevado pode ser explicada pela formação e precipitação de $Fe(OH)_3$, um processo que impede o desenvolvimento das reações de Fenton.

Verifica-se que a remoção de cor é praticamente independente do pH, para valores baixos de pH (novamente na gama 2-3). Para valores de pH superiores a 3,5, inclusivé, verifica-se que a remoção de cor é mais lenta, como se apresenta na figura 4.18. A pH de 6 não existe sequer remoção de cor, ao comprimento de onda medido (580 nm).

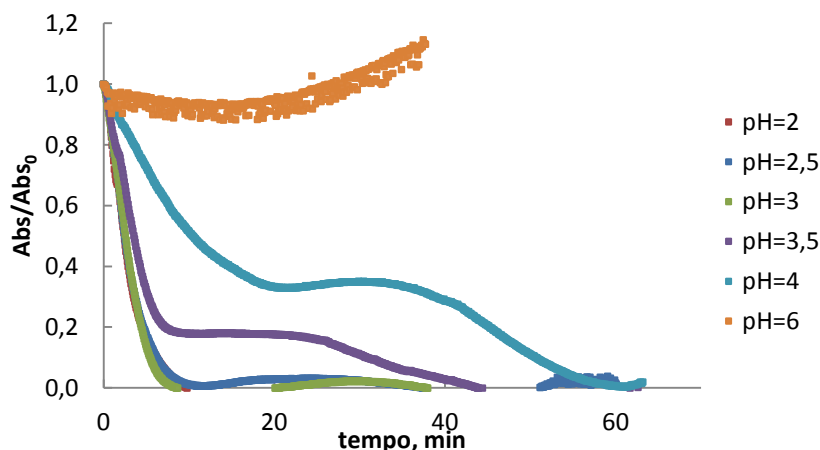


Figura 4. 18- Evolução da absorvância normalizada para diferentes valores de pH (temperatura inicial=30 °C, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

A figura 4.19 mostra o efeito do pH sobre a remoção de CQO e COT. Os resultados indicaram que não houve praticamente variação na remoção de CQO e de COT, quando o pH foi mantido entre o 2 e o 4. Já com pH igual a 6 verifica-se que a taxa de remoção é muito baixa.

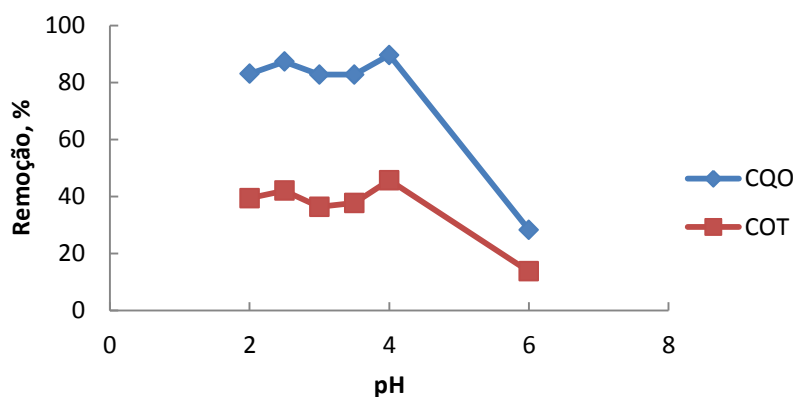


Figura 4. 19- Remoção de CQO e COT a diversos pH's (temperatura inicial=30 °C, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

Este intervalo de pH ótimo está claramente de acordo com o sugerido na literatura como sendo o ideal para a oxidação por Fenton. A queda na eficiência para valores de pH elevado pode ser devido à precipitação de $Fe(OH)_3$. Nesta forma, o ferro decompõe o H_2O_2 em oxigênio e água e, conseqüentemente, a taxa de oxidação diminui porque menos radicais hidroxilo estão disponíveis. Além disso, a formação de complexos de Fe (III), também deve ser tida em conta em valores de pH altos, o que leva a uma diminuição na concentração de Fe^{2+} . Além disso, a desativação do radical hidroxilo é maior quando o pH da solução é alto (Kwon et al., 1999).

Na figura 4.20 encontra-se representada a remoção de CQO por mole gasta de peróxido de hidrogênio (não é apresentada a remoção de CQO por mole de sulfato de ferro por esta apresentar o mesmo perfil que esta figura).

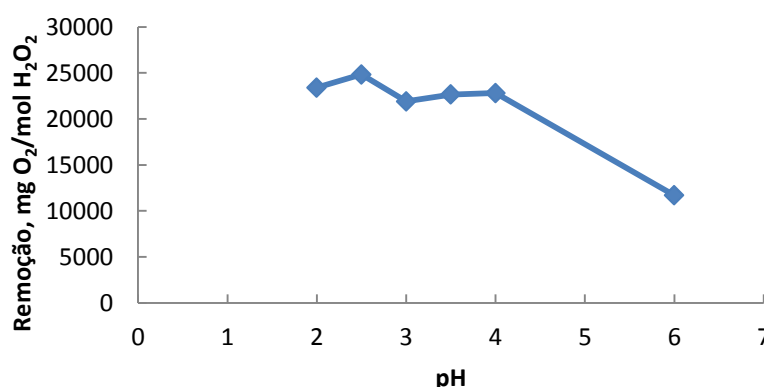


Figura 4. 20- Remoção de $mgO_2/mol H_2O_2$, a diversos pH's (temperatura inicial=30 °C, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

Observando a figura 4.20 verifica-se que o valor mais apropriado de pH a usar será o de 2,5, já que este valor apresenta uma melhor eficiência de remoção com menor quantidade de reagentes (associado a um menor tempo de reação).

Estes resultados concordam bem com os relatados por outros autores (Gulsen e Turan, 2004; Zhang et al., 2005). Um pH ótimo de 2,5 foi estabelecido neste estudo, embora não houvesse uma diferença significativa na remoção de CQO na gama de pH entre 2 e 4.

A remoção de CQO obtida para este pH é de cerca de 87% e a remoção de COT é de 42%. Por conseguinte, todos os restantes ensaios foram realizados a pH de 2,5.

4.5 Efeito do caudal de alimentação do reagente de Fenton

Depois de analisadas estas últimas experiências, concluiu-se que o melhor valor de pH é 2,5, de seguida realizou-se mais experiências a fim de definir o melhor caudal de bombeamento do reagente de Fenton. Foram realizadas três experiências com os seguintes caudais: 0,1; 0,05 e 0,03 mL/s.

As experiências que se efetuaram para a escolha do melhor caudal de alimentação do reagente de Fenton tiveram como condições padrão as seguintes: 30 °C de temperatura inicial (temperatura ótima como descrito na secção 4.3); 2,5 de pH (pH ótimo como descrito na secção 4.4); $[H_2O_2]=6,25$ M; $[FeSO_4]=0,5$ M e adição de sulfato de ferro inicial de concentração 50 mg/L.

Na figura 4.21 encontra-se representado o perfil da temperatura ao longo da oxidação, para ensaios com diferentes caudais de reagentes na gama 0,03-0,1 mL/s; note-se que estes caudais referem-se aos das soluções de peróxido de hidrogénio e de sulfato de ferro, que são iguais e alimentados pela mesma bomba.

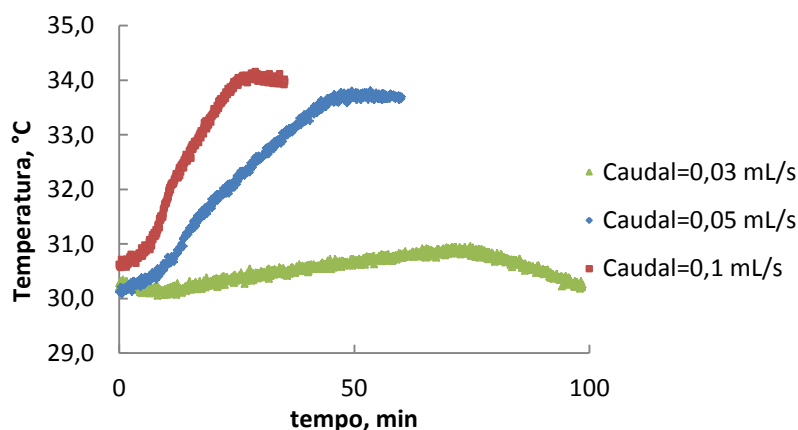


Figura 4. 21- Perfil de temperaturas ao longo do tempo a diferentes caudais (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

Na figura 4.21 verifica-se que quanto maior o caudal mais a temperatura do efluente sobe e que também mais rápida será a oxidação, como se pode também confirmar pela figura 4.22. Quanto maior o caudal, mais rápida é a oxidação da matéria orgânica, libertando-se mais energia por unidade de tempo, que não é devidamente dissipada para o meio ambiente.

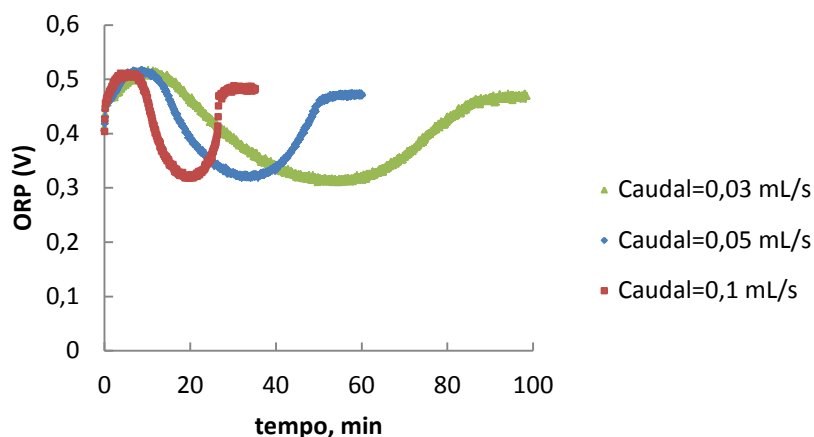


Figura 4. 22- Evolução do ORP ao longo da reação a vários caudais (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

Verifica-se ainda que a remoção de cor apresenta melhores resultados para caudais mais elevados, uma vez que ocorre também mais rapidamente, mas as diferenças não são tão significativas, como se apresenta na figura 4.23.

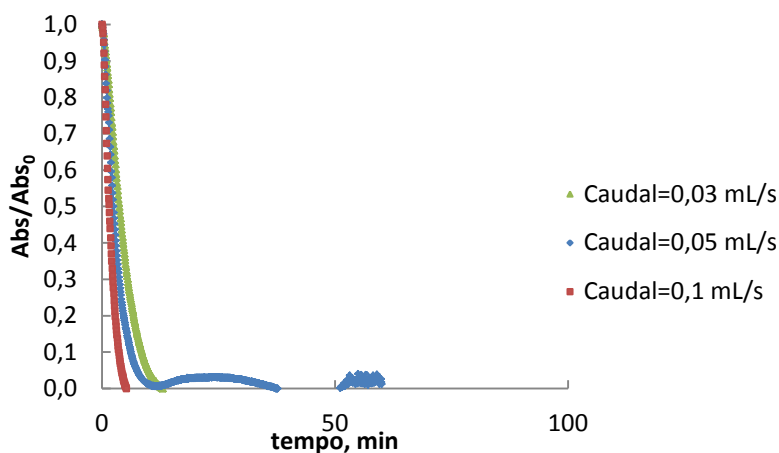


Figura 4. 23- Evolução da absorvância normalizada para diferentes valores de caudal (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

A figura 4.24 mostra o efeito do caudal sobre a remoção de CQO e COT. Os resultados indicam que a melhor taxa de remoção de CQO e de COT acontece para o caudal de 0,05 mL/s de cada reagente. Se por um lado a adição de um maior caudal implica a geração de mais radicais hidroxilo por unidade de tempo, e por conseguinte a uma mais rápida e mais eficiente oxidação, caudais excessivos podem originar piores desempenhos, devido às reações

paralelas indesejadas de *scavenging* entre o excesso de peróxido de hidrogénio e os radicais hidroxilo (reação 2.3) ou entre o excesso de iões de ferro e os radicais hidroxilo (reação 2.2).

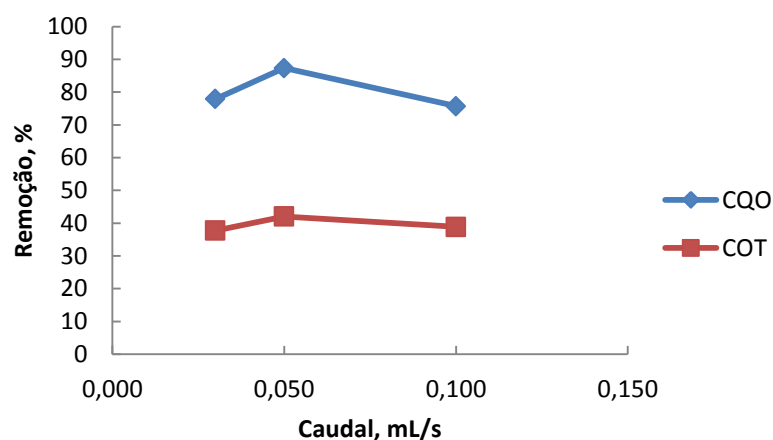


Figura 4. 24- Remoção de CQO e COT a diversos caudais (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

Na figura 4.25 encontra-se representada a remoção de CQO por mole gasta de peróxido de hidrogénio (não é apresentada a remoção de CQO por mole de sulfato de ferro por esta apresentar o mesmo perfil que a da figura 4.25). Esta análise é essencial pois pese embora maiores caudais levem a menores tempos reacionais, também conduzem a maior consumo de reagentes por unidade de tempo. Por isso convém analisar o consumo global em cada ensaio.

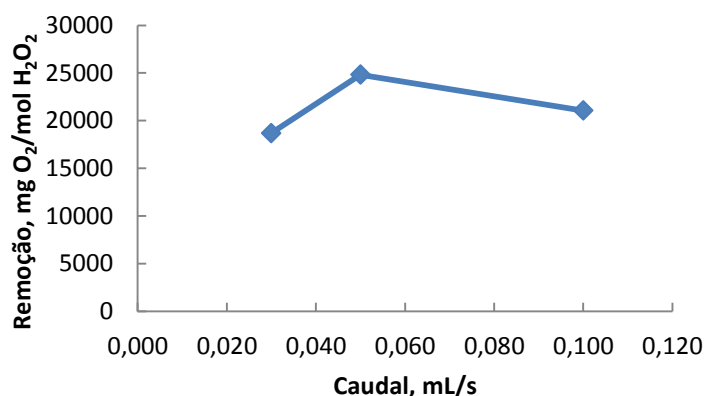


Figura 4. 25- Remoção de $mgO_2/mol H_2O_2$, a diversos caudais (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, $[H_2O_2]=6,25$ M, $[FeSO_4]=0,5$ M).

Observando a figura 4.25 verifica-se que o valor mais apropriado de caudal a usar será o de 0,05 mL/s, já que este ensaio apresenta uma melhor eficiência de remoção por unidade de reagentes gasto.

A remoção de CQO obtida para este caudal é de cerca de 87% e a remoção de COT é de 42%. Por conseguinte, todos os restantes ensaios foram realizados a um caudal de 0,05 mL/s de cada reagente.

4.6 Efeito da concentração da solução de ferro

Depois de se ter escolhido a melhor temperatura, pH e caudal procedeu-se à escolha da melhor concentração da solução de ferro. Para tal realizou-se várias experiências com diversas concentrações de ferro, desde experiências sem ferro até solução aquosa de ferro de 0,75 M.

As experiências que se realizaram para determinar a influência da concentração da solução de sulfato de ferro alimentada ao reator tiveram como condições padrão as seguintes: 30 °C de temperatura inicial (temperatura ótima como descrito na secção 4.3); 2,5 de pH (pH ótimo como descrito na secção 4.4); caudal de 0,05 mL/s (caudal ótimo como descrito na secção 4.5); $[H_2O_2]=6,25$ M e sulfato de ferro inicial.

Na figura 4.26 encontra-se representado o perfil da temperatura ao longo da oxidação, para ensaios com diferentes concentrações de ferro.

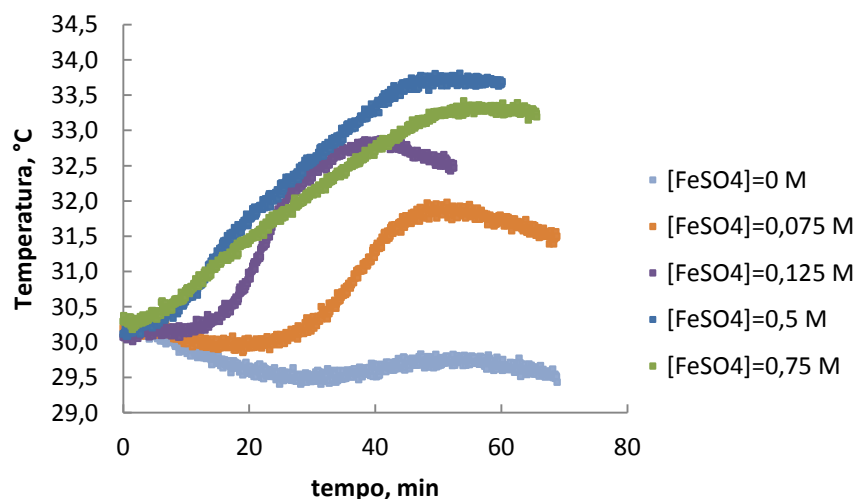


Figura 4. 26- Perfil de temperaturas ao longo do tempo a diferentes concentrações de ferro (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M).

Analisando esta figura verifica-se desde logo a inexistência de qualquer aumento de temperatura no ensaio correspondente à concentração de sulfato de ferro de 0 M. Por isso, nestas condições a velocidade de reação é muito baixa ou até inexistente. Conclui-se também que o ensaio mais rápido é o de 0,125 M.

Na figura 4.27 está representada a evolução do ORP ao longo da reação para ensaios a diferentes concentrações de sulfato de ferro. Analisando essa figura sugere-se a exclusão da escolha os ensaios com as duas concentrações mais baixas (0 e 0,075 M) para tratar o efluente, pois apresentam tempos demasiados longos de reação, o que representa um grande custo em termos de consumo de peróxido de hidrogénio.

Verfica-se também que o ensaio que apresenta um menor tempo de reação é o de 0,125 M de sulfato de ferro. Nesta gama de concentrações, isto é, 0-0,125 M, o aumento da concentração da solução de sulfato de ferro leva a uma oxidação mais rápida, resultado de uma maior concentração de catalisador. Soluções com concentrações excessivas levam a uma maior predominância das reações paralelas indesejadas entre o excesso de iões de ferro e os radicais hidroxilo (reação 2.2), com o consequente aumento do tempo reacional.

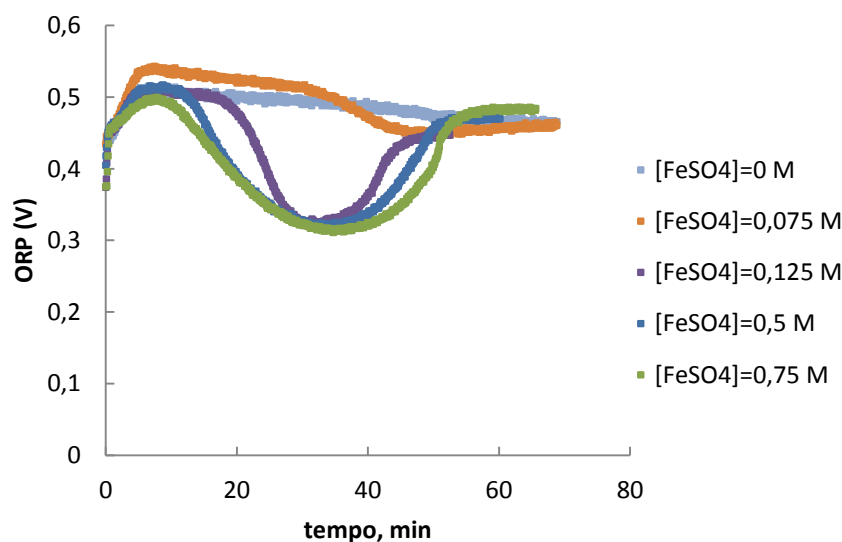


Figura 4. 27- Evolução do ORP ao longo da reação a diferentes concentrações de ferro (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M).

No que respeita à absorvância confirma-se que os dois ensaios de menor concentração apresentam uma remoção de cor mais lenta, como se apresenta na figura 4.28. Comparando a remoção de cor dos outros três ensaios não se verificam diferenças significativas.

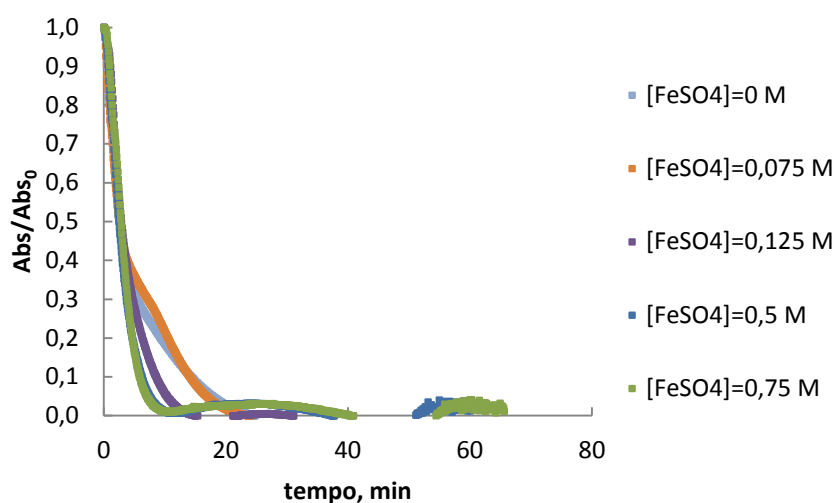


Figura 4. 28- Evolução da absorvância normalizada a diferentes concentrações de ferro (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M).

A figura 4.29 mostra o efeito da concentração de sulfato de ferro sobre a remoção de CQO e COT. Os resultados indicam que a melhor concentração a utilizar para oxidar o efluente será a de 0,125 M, já que é a que apresenta uma melhor remoção de CQO e COT. Por isso conclui-se que para oxidar o efluente em causa é necessária uma determinada quantidade de ferro em solução, mas que um posterior aumento dessa quantidade não se traduz numa melhor remoção de CQO e COT, as quais podem inclusivamente diminuir.

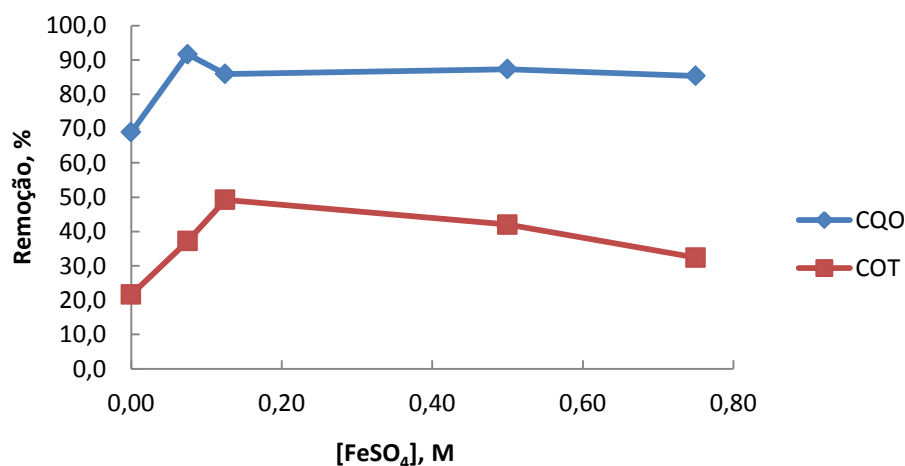


Figura 4. 29- Remoção de CQO e COT a diferentes concentrações de ferro (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[H_2O_2]=6,25$ M).

Na figura 4.30 encontra-se representada a remoção de CQO por mole gasta de peróxido de hidrogénio, enquanto na figura 4.31 apresenta-se a remoção de CQO por mole gasta de sulfato de ferro.

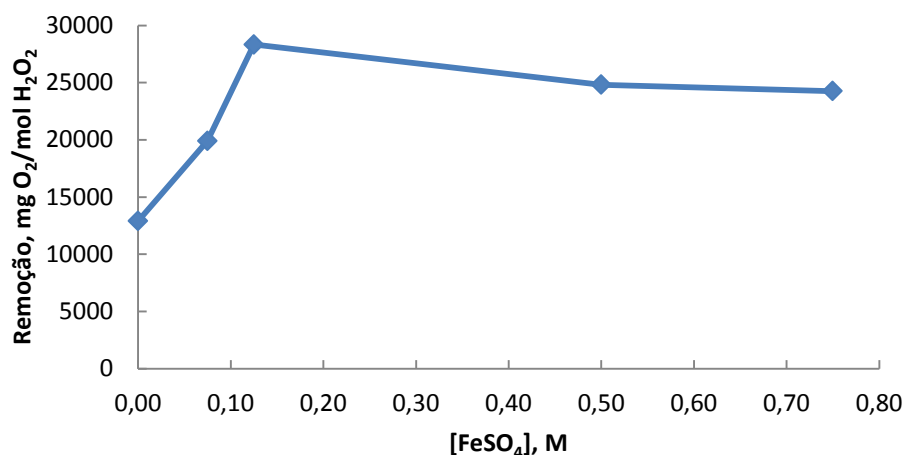


Figura 4. 30- Remoção de $\text{mg O}_2/\text{mol H}_2\text{O}_2$, a diferentes concentrações de ferro (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[\text{H}_2\text{O}_2]=6,25 \text{ M}$).

Observando a figura 4.30 verifica-se que em termos de gasto de peróxido de hidrogénio a melhor concentração a utilizar será sem dúvida a já referida 0,125 M (não só as remoções de CQO são melhores como os tempos de reação são também mais curtos, levando a uma melhor eficiência no uso do oxidante). Em termos de gasto de sulfato de ferro (figura 4.31), as melhores eficiências na remoção de CQO por unidade de massa de catalisador gasto são obtidas a baixas concentrações de sulfato de ferro. Porém, a escolha recairá na concentração de 0,125 M tendo em conta os resultados anteriores, e sobretudo a eficiência de remoção de CQO por unidade de massa de peróxido de hidrogénio, mais crítico neste tipo de processos e com maior contribuição para o custo de químicos.

A remoção de CQO obtida para esta concentração é de cerca de 86% e a remoção de COT é de 49 %. Por conseguinte, todos os restantes ensaios foram realizados a uma concentração de 0,125 M.

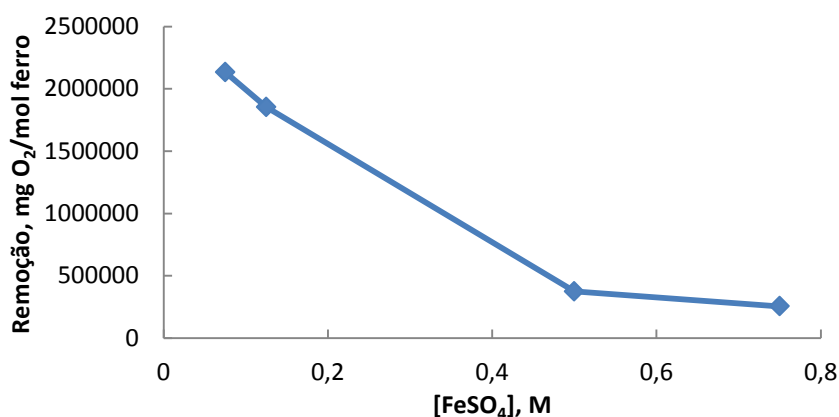


Figura 4. 31- Remoção de $\text{mg O}_2/\text{mol ferro}$, a diferentes concentrações de ferro (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[\text{H}_2\text{O}_2]=6,25 \text{ M}$).

4.7 Efeito da concentração da solução de peróxido de hidrogénio

Após definir a melhor concentração de ferro efetuou-se vários ensaios para decidir a melhor concentração de peróxido de hidrogénio a utilizar. Foram realizados ensaios desde concentrações de 1 M até 12 M.

As experiências que se realizaram para determinar a influência da concentração da solução de peróxido alimentada ao reator tiveram como condições padrão as seguintes: 30 °C de temperatura inicial (temperatura ótima como descrito na secção 4.3); 2,5 de pH (pH ótimo como descrito na secção 4.4); caudal de 0,05 mL/s (caudal ótimo como descrito na secção 4.5); $[\text{FeSO}_4]=0,125$ M (concentração ótima como descrito na secção 4.6) e presença de sulfato de ferro inicial.

Na figura 4.32 encontra-se representado o perfil da temperatura ao longo da oxidação, para ensaios com diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio na gama 1,0-11,6 M.

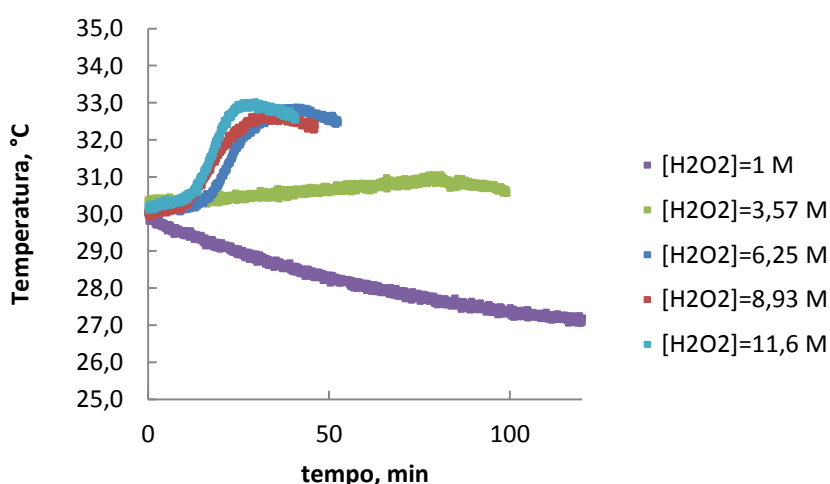


Figura 4. 32- Perfil de temperaturas ao longo do tempo a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[\text{FeSO}_4]=0,125$ M).

Analisando esta figura verifica-se uma subida inicial da temperatura durante alguns minutos e depois uma diminuição (exceto no ensaio com uma solução de 1 M de H₂O₂). Esta subida será tanto maior quanto maior e mais rápida for a concentração inicial de peróxido de hidrogénio. Verifica-se também desde logo a inexistência de qualquer aumento de temperatura no ensaio correspondente à concentração 1 M de peróxido de hidrogénio. Por isso, nestas condições a velocidade de reação é muito baixa, pelo que as perdas de calor para o meio ambiente superam as devidas à exotermicidade do processo.

Na figura 4.33 está representada a evolução do ORP ao longo da reação para ensaios a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio. Analisando essa figura exclui-se logo os ensaios das duas concentrações mais baixas (1 e 3,57 M) para tratar o efluente, pois apresentam tempos demasiados longos de reação.

Verfica-se também que quanto maior a concentração da solução de peróxido de hidrogénio mais rápida será a oxidação.

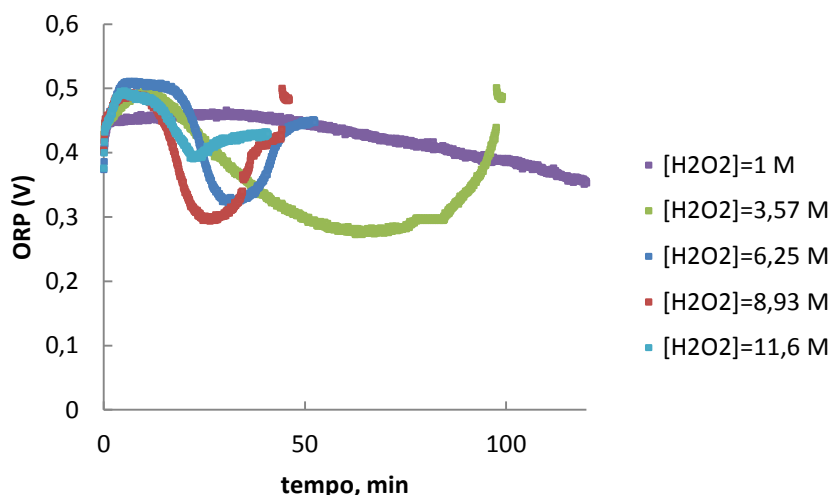


Figura 4. 33- Evolução do ORP ao longo da reação a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[FeSO_4]=0,125$ M).

No que respeita à absorvância confirma-se que os dois ensaios de menor concentração apresentam uma remoção de cor mais lenta, sobretudo o ensaio com uma concentração de 1 M de H_2O_2 , como se apresenta na figura 4.34. A remoção de cor nos outros ensaios ocorre a velocidades semelhantes, aparentando ser também mais rápida para soluções de oxidante mais concentradas.

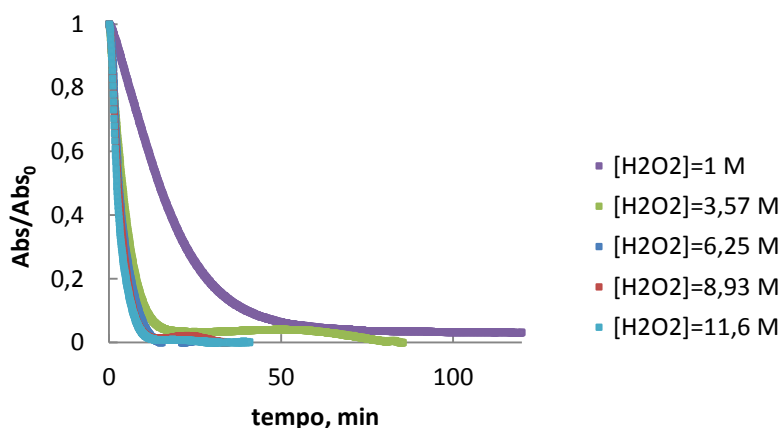


Figura 4. 34- Evolução da absorvância normalizada a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[FeSO_4]=0,125$ M).

A figura 4.35 mostra o efeito da concentração de peróxido de hidrogénio sobre a remoção de CQO e COT. Os resultados indicam que a melhor concentração a utilizar para oxidar o efluente será a de 6,25 M, já que é a que apresenta uma melhor remoção de CQO e COT, não apresenta longo tempo de reação e é eficaz na remoção de cor.

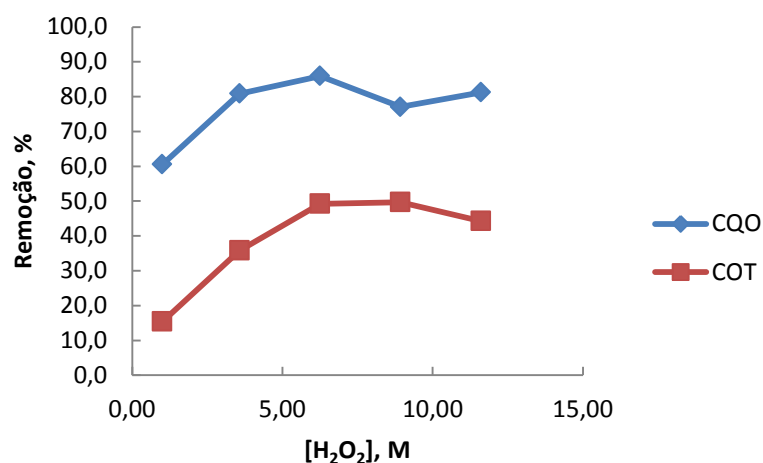


Figura 4. 35- Remoção de CQO e COT a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [FeSO₄]=0,125 M).

Conclui-se assim que para oxidar o efluente em causa o uso de uma concentração superior a 6,25 M não traduz uma melhor remoção de CQO e COT. Isto acontece porque o excesso de peróxido de hidrogénio pode agir como um sequestrador de radicais hidroxilo, diminuindo a quantidade destes em solução (reação 2.3) (Rodrigues et al., 2009). Por outro lado, as baixas concentrações de peróxido tendem a não fornecer a quantidade necessária de radicais hidroxilo para oxidar a matéria orgânica presente no reator.

Por outro lado, a aplicação excessiva de peróxido de hidrogénio gera bolhas de gás, que inibe a sedimentação de lama (Deng e Englehardt, 2006; Lau et al., 2001) e pode ser prejudicial para os tratamentos biológicos *a posteriori* (Gogate e Pandit, 2004).

Na figura 4.36 encontra-se representada a remoção de CQO por mole gasta de peróxido de hidrogénio, enquanto na figura 4.37 apresenta-se a remoção de CQO por mole gasta de sulfato de ferro.

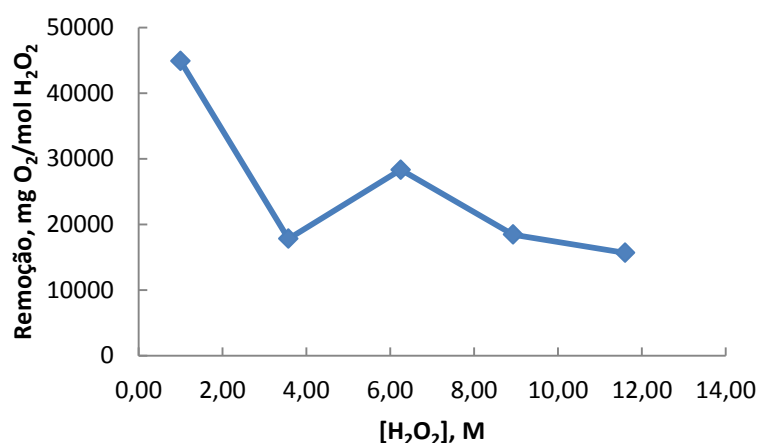


Figura 4. 36- Remoção de mgO₂/mol H₂O₂, a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [FeSO₄]=0,125 M).

Excluindo os ensaios de 1 e 3,57 M que apresentam longos tempos de reação e baixas taxas de remoção de COT/CQO, e observando a figura 4.36 verifica-se que em termos de gasto de peróxido de hidrogénio a melhor concentração a utilizar será sem dúvida a já referida concentração de 6,25 M. Em termos de gasto de sulfato de ferro a escolha também será a concentração de 6,25 M, que apresenta a máxima eficiência.

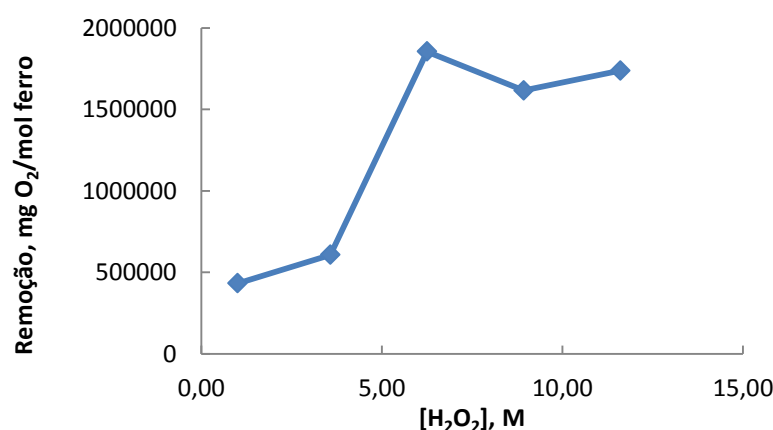


Figura 4. 37- Remoção de mgO₂/mol ferro, a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, [FeSO₄]=0,125 M).

A remoção de CQO obtida para esta concentração é de cerca de 86% e a remoção de COT é de 49%.

Conclui-se que, apesar de todos os fatores influenciarem a oxidação do efluente, o efeito mais condicionante é o da concentração de peróxido de hidrogénio, logo seguido da concentração de sulfato de ferro. O fator que apresenta menor relevância é a temperatura (Morais, 2005).

As experiências em duplicado demonstraram uma boa reprodutibilidade dos ensaios e análises efetuadas. A principal diferença que se verifica é na variação da temperatura ao longo das experiências, o que se deve essencialmente à ausência de qualquer controlo na temperatura do meio ambiente.

Depois de seleccionar as melhores condições experimentais, foi realizada uma experiência adicional para caracterizar o sobrenadante (COT e CQO) e determinar o volume de lama no efluente.

4.8 Coagulação

Após se determinar quais os valores ótimos a usar para os parâmetros estudou-se a influência da coagulação, que acontece quando se ajusta o pH para 7, na remoção de CQO e COT (Tabela 4.2).

Tabela 4. 2- Resultados de amostras retiradas a pH 2,5 e pH 7.

	Inicial, mg/L	Remoção antes da coagulação, %	Remoção após a coagulação, %
CQO	2127	76,4	82,0
COT	675,5	41,5	46,0

Analisando a tabela 4.2 conclui-se que o passo da coagulação consegue remover uma parte de CQO e COT, como referido na secção 2.2.

Note-se que em todas as experiências realizadas, as amostras finais de efluente tratado foram retiradas após o passo da coagulação. Logo, os valores de remoção apresentados referem-se à remoção pelo processo Fenton e pela coagulação.

5 Conclusões

5.1 Objetivos Realizados

O objetivo do presente estudo foi examinar os efeitos das principais variáveis operacionais sobre o desempenho de oxidação Fenton num reator semi-contínuo existente no laboratório de PEQIV para tratamento de um efluente simulado, com elevada concentração de matéria orgânica e cor.

O acompanhamento da reação de Fenton pode ser feito através da monitorização do valor de ORP da mistura reacional. Pode também utilizar-se a medição de temperatura para o mesmo efeito, no entanto é aconselhável a utilização dos dois métodos para uma monitorização mais eficiente. Devido à existência de compostos corados no efluente estudado, a medição em contínuo da absorvância é também essencial para se acompanhar a evolução do processo.

De acordo com os ensaios efetuados, as condições ótimas para a oxidação do efluente estudado, tendo em conta a duração da reação, as remoções de CQO e de COT e a quantidade de reagentes gastos, são:

- Presença de excesso de ferro inicialmente no reator com concentração de 50 mg/L
- Temperatura inicial=30 °C
- pH=2,5
- Caudal de cada reagente (peróxido de hidrogénio e solução de sulfato de ferro)=0,05 mL/s
- $[\text{FeSO}_4]=0,125 \text{ M}$
- $[\text{H}_2\text{O}_2]=6,25 \text{ M}$

A remoção de COT obtida, após análise do efluente resultante do tratamento nestas condições, é de 49%, à qual corresponde um valor de COT de 347 mg/L.

A remoção de CQO obtida, após análise do efluente resultante do tratamento nestas condições, é de 86%, à qual corresponde um valor de CQO de 0,396 mgO₂/mL.

Como se pode observar em todos os ensaios, a diminuição de absorvância nos primeiros minutos é muito rápida, o que indicia que a degradação do corante é muito mais rápida do que a da restante matéria orgânica.

5.2 Outros Trabalhos Realizados

Depois de selecionar as melhores condições experimentais, foi realizada uma experiência adicional, e foi retirado 2 L de efluente tratado a pH básico. Após 2 semanas verificou-se uma deposição de lama no fundo do reservatório, de aproximadamente 100 mL. No entanto esta lama apresentava coágulos de ferro muito pequenos, pelo que não foi possível filtrar. Por isso, em trabalhos futuros sugere-se a utilização de floculante para tornar estas pequenas partículas em coágulos de maiores dimensões, de forma a re-utilizar esta lama como catalisador do processo Fenton.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

O passo mais importante que poderá ser dado em investigações futuras é estudar a aplicabilidade do tratamento em efluentes reais, em substituição dos efluentes sintetizados utilizados neste trabalho.

A presença de iões $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, que se formam durante a oxidação Fenton e permanecem no efluente final, sugere o estudo de um tratamento posterior de coagulação/floculação.

A etapa de coagulação inerente ao tratamento de Fenton pode desempenhar um papel relevante na remoção de matéria orgânica dos efluentes. Esta etapa poderá também ser abordada em estudos futuros de modo a poder tirar-se partido desta característica do tratamento Fenton. Será interessante, quer do ponto de vista ambiental, quer do ponto económico, estudar a possibilidade de reciclar o ferro utilizado na oxidação Fenton.

Em trabalhos futuros também se poderá usar um medidor de oxigénio dissolvido para monitorizar a oxidação ao longo do tempo.

5.4 Apreciação final

O trabalho desenvolvido ao longo da Dissertação foi bastante atrativo. O tema permitiu a aplicação de metodologias e conhecimentos adquiridos durante o curso.

A possibilidade de trabalhar num laboratório permitiu-me ter uma visão sobre o trabalho em ambiente académico.

Os objetivos do trabalho foram atingidos, mesmo com as limitações de tempo que entretanto surgiam ficando a sensação que se poderia ter ido mais além caso não tivesse existido esta limitação.

6 Referências

- Alves, J. F. Aplicação do reagente de Fenton no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.
- Apontamentos de PEQIV, Chemical Oxidation with Fenton's reagent, fevereiro, 2014.
- Barbeni, M., Minero, C., Pellizzetti, L. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 16, 2225-2232 (1987).
- Bigda, R. J. Consider Fenton's Chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, 91 (12), 62-66 (1995).
- Buxton, G., Greenstock, C., Helman, P., Ross, A. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 17 (2), 513 (1988).
- Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Wat. Res.* 35 (4), 1047-1051 (2001).
- Chen, R., Pignatello, J. J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photo assisted Fenton degradation of aromatic compounds. *Environmental Science Technology*, 31 (8), 2399-2406 (1997).
- Dantas, T. L. P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente de Fenton modificado. Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação de pós-graduação, 2005.
- Deng, Y., Englehardt, J. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*. 40, 3683-3694 (2006).
- Dias, F. F. S., Chiavone-Filho, O., Carvalho, F. O., Pacheco, J. G. Degradação de corante Reative Black 5 via processo foto-Fenton em reator PTC com modelagem e otimização utilizando RNA. *Scientia plena*. 9 (10), 2013.
- Faria, P., Castro, J.P. Oxidação química com reagente de Fenton. Projeto de Investigação da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Julho, 2001.
- Fenton, H. J. H. On a New Reaction of Tartaric Acid (Letter to the editor), *Chemical News*, 1876.
- Fernandes, L. S. G. Tratamento de efluentes da indústria de celulose por processos biológicos e químicos. Dissertação de Mestrado Biologia Clínica Laboratorial. Vila Real, 2011.
- Flaherty, K. A., Huang, C. P. Continuous flow applications of Fenton's reagent for the treatment of refractory wastewaters. *Proceedings of Chemical oxidation-2: Technologies for the nineties*, 58-77 (1997).
- Gasparini, M. C. Águas de processo da REPLAN: Qualidade e aplicação de processos oxidativos avançados. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Campinas, 2011.
- Gogate, P. R., Pandit, A. B. A review of imperative technologies of wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* 8, 501-551 (2004).
- Guedes, A. M. F. M., *Oxidação Química com Reagente de Fenton: Aplicação às águas de cozimento da cortiça*, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Novembro de 1998.
- Guedes, A. M. F. M., Madeira, L. M., Boaventura, R., Costa, Carlos. Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. *Water Research*, 37, 3061-3069 (2003).
- Gulsen, H., Turan, M. Treatment of sanitary landfill leachate using a combined anaerobic fluidized bed reactor and Fenton's oxidation. *Environmental Engineering Science*. 21, 627-636 (2004).
- Kang, S. F., Liao, C. H., Chen, M. C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, 46, 923-928 (2002).
- Kang, Y. W., Hwang, K. Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, 34 (10), 2786-2790 (2000).
- Kim, Soo-M., Geissen, Sven-U., Vogelpohl, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted fenton reaction. *Water Science and Technology*. 35 (4), 239-248 (1997).
- Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Moraes, S. G., Durán, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 25 (1), 78-82 (2002).
- Kuo, W. G. Decolorizing dye wastewater with Fento's reagent. *Water Research*, 26 (7), 881-886 (1992).
- Kwon, B. G., Lee, D. S., Kang, N., Yoon, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water Research*, 33 (9), 2110-2118 (1999).

- Lau, I. W. C., Wang, P., Fang, H. H. P. Organic removal anaerobically treated by Fenton coagulation. *J. Environ. Eng.* 7, 666-669 (2001).
- Lin, S. H., Lo, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 31 (8), 2050-2056 (1997).
- Lin, S. H., Peng, S. F. A continuous Fenton's process for treatment of textile wastewater. *Environmental Technology*, 16, 693-699 (1995).
- Lucas, M. S., Peres, J. A. Decolorization of the azo dyes reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and pigments*, 71, 236-244 (2006).
- Maciel, R., Sant'Anna, Jr., Dezotti, G. L. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, 57, 711-719 (2004).
- Martins, R. C., Rossi, A. F. Quinta-Ferreira, R. M. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 716-721 (2010).
- Mertz, J. H., Waters, W. A. Some oxidations involving the free hydroxyl radical. *J. Chem. Soc.* 515-525 (1949).
- Morais, L. C. P. Avaliação da tratabilidade de efluentes da indústria de curtumes por oxidação química e biológica. Faculdade de Engenharia Universidade do Porto. Dissertação de doutoramento, 2005.
- Mota, A. L. N., Albuquerque, L. F., Beltrame, L. T. C., Chiavone-Filho, O., Machulek Jr., A., Nascimento, C. A. O. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: A review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 2 (3), 122-142 (2008).
- Oliveira, C. S. F. Tratamento de águas contendo clorfenvinfos por oxidação com reagente de Fenton. Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, 2010.
- Pérez, M., Torrades, F., Domènech, X., Peral, José. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 36, 2703-2710 (2002).
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., Mackay, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (1), 1-84 (2006).
- Ramirez, J. H., Duarte, F. M., Martins, F. G., Costa, C. A., Madeira, L. M. Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: From batch to continuous reactor operation. *Chemical Engineering Journal*, 148, 394-404 (2009).
- Rivas, F. J., Beltran, F. J., Frades, J., Bruxeda, P. Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Water Research*, 35, 387-396 (2001).
- Rodrigues, C., Madeira, L. M., Boaventura, Rui. Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 987-994 (2009).
- Sedlak, D. L., Andren, A. W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environmental Sci. Technol.* 25, 777-783 (1991).
- Silva, D. N. Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de tecnologia, departamento de engenharia química. Dissertação de mestrado, Natal, 2002.
- Sims, A. F. E. Industrial effluent treatment with hydrogen peroxide. *Chemistry and industry*. 555-558 (1983).
- Teixeira, C. P. A. B., Jardim, W. F. Processos Oxidativos Avançados. Universidade Estadual de Campinas. Caderno Temático, Campinas, 2004.
- Souza, D. R. Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial. Universidade Federal de Uberlândia. Tese de doutoramento, 2011.
- Varona, F., Lombraña, J. I., de Luís, A. M. Oxidation kinetics of phenolic compounds with Fe/H₂O₂ in the treatment of industrial wastewater, analysis of different behaviour of species Fe (II) and Fe (III). *Chempor'98-7ª Conferência Internacional de Engenharia Química*, Lisboa.
- Walling, C. Fenton's reagent revisited, *Accounts of Chemical Research*, 8, 125-131 (1975).
- Watts, R. J., Udell, M. D., Rauch, P. A., Leung, S. W. Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*. 7, 335-345 (1990).
- Zhang, H., Choi, H. J., Huang, C. P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal Hazardous Materials*. 125, 166-174 (2005).
- Zhu, W., Yang, Z., Wang, L. Application of ferrous hydrogen peroxide for treatment of DSD-acid manufacturing process wastewater. *Water Res.* 35, 2087-2091 (2001).

Anexo 1 Reta de Calibração

A reta de calibração (figura A.1.1) usada para determinar o valor de CQO de cada amostra a partir da leitura da absorvância a um comprimento de onda de 600 nm foi a seguinte:

$$CQO \left(\frac{mgO_2}{mL} \right) = 3,19x + 0,0181 \quad (A.1.1)$$

Reta de Calibração

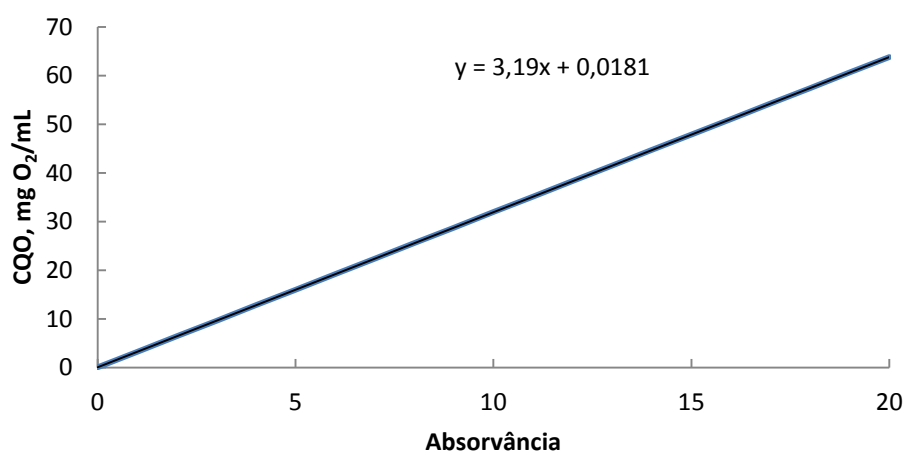


Figura A.1. 1- Representação gráfica da reta de calibração usada para determinar o valor de CQO.

Anexo 2 Seleção da quantidade de Na_2SO_3 para parar a reação

Entre os métodos disponíveis para se parar a reação nos frascos de amostragem, optou-se por usar o sulfito de sódio que reage de forma praticamente instantânea e irreversível com o peróxido de hidrogénio residual.

De modo a poder determinar-se a quantidade de Na_2SO_3 necessária para parar a reação, procedeu-se à realização de um ensaio de oxidação preliminar, usando as condições indicadas na Tabela A.2.1, mas com diferentes quantidades estequiométricas de sulfito de sódio em cada amostra (calculadas com base na concentração máxima de H_2O_2 que poderia existir em cada amostra). Ou seja, cada uma das amostras retiradas ao longo do ensaio foi subdividida em 3 frascos, cada um contendo uma quantidade diferente de sulfito de sódio. Por exemplo, nas amostras correspondentes à curva “3x” adicionou-se em cada frasco uma quantidade de Na_2SO_3 correspondente a três vezes a quantidade estequiométrica necessária para consumir todo o H_2O_2 que poderia existir, no máximo, na amostra tirada (calculado admitindo que não haveria consumo de oxidante). Como o peróxido se vai consumindo, em qualquer das amostras subsequentes o sulfito deverá ainda estar em excesso.

Tabela A.2. 1- Condições utilizadas no ensaio de determinação da quantidade de sulfito de sódio a usar.

Condições utilizadas	
pH	2,5
Massa de açúcar, g	20
Massa de corante, g	3
Teor de Ferro inicial, mg/L de efluente	50
$[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, M	0,5
$[\text{H}_2\text{O}_2]$, M	6,25
Temperatura reator inicial, °C	30
Temperatura ambiente, °C	19
Caudal de H_2O_2 , mL/s	0,05

Os resultados de COT para este ensaio preliminar encontram-se representados na figura A.2.1.

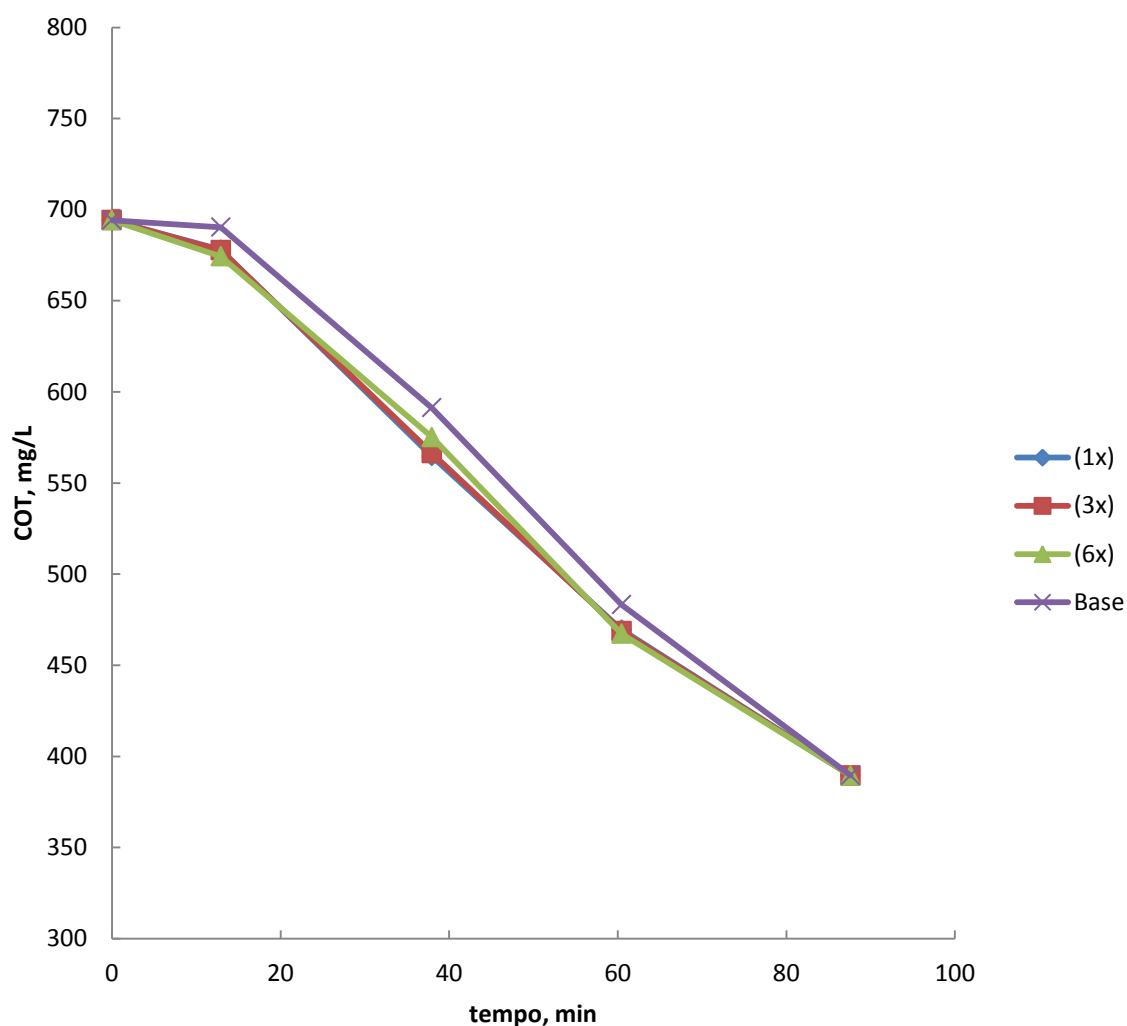


Figura A.2. 1- Evolução de COT, ao longo da oxidação, em amostras contendo várias concentrações de sulfito de sódio (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[FeSO_4]=0,5$ M, $[H_2O_2]=6,25$ M).

Da análise desta figura pode verificar-se que usando uma quantidade de Na_2SO_3 igual à quantidade estequiométrica (“1x”) é garantido que a reação é interrompida, já que também para as quantidades de “3x” e “6x” o resultado de COT é praticamente o mesmo. Portanto, esta foi a quantidade que se escolheu para usar ao longo dos ensaios subsequentes. Observa-se também que ao se neutralizar o efluente com uma base (hidróxido de sódio) ficando com um pH de 12, a reação pára, uma vez que o peróxido de hidrogénio é instável neste meio. Pode-se portanto concluir que os métodos de paragem usados foram eficientes.

Anexo 3 Duplicados e Resultados das experiências

3.1 Sem ferro inicial

Tabela A.3. 1- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios sem ferro inicial.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,542	0,045	1,775
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,388	0,023	5,811
Remoção CQO, %	84,246	1,223	1,452
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	1,98×10 ⁴	1810,857	9,156
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	3,19×10 ⁵	3,06×10 ⁴	9,587
Tempo de operação, segundos	3599	189,0	5,251
COT _i , mg/L	675,2	18,70	2,770
COT _f , mg/L	418,1	36,66	8,768
Remoção, %	38,13	3,715	9,743

3.2 Temperatura

3.2.1 15 °C

Tabela A.3. 2- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 15 °C.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,637	0,135	5,132
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,468	0,000	0,000
Remoção CQO, %	81,716	0,939	1,149
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,14×10 ⁴	1919,925	8,951
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	3,28×10 ⁵	1,02×10 ⁴	3,122
Tempo de operação, segundos	3504	24,77	0,7070
COT _i , mg/L	701,4	17,42	2,484
COT _f , mg/L	413,3	53,62	12,97
Remoção, %	42,10	7,513	17,85

3.2.2 20 °C

Tabela A.3. 3- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 20 °C.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,398	0,068	2,822
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,484	0,005	0,932
Remoção CQO, %	79,222	0,387	0,489
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	1,86×10 ⁴	62,938	0,338
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	2,88×10 ⁵	1,40×10 ⁴	4,871
Tempo de operação, segundos	3500	64,52	1,843
COT _i , mg/L	695,8	4,504	0,6470
COT _f , mg/L	440,3	0,6360	0,1450
Remoção, %	37,0	0,091	0,246

3.2.3 30 °C; pH=2,5; Caudal=0,05 mL/s; [FeSO₄]=0,5 M

Tabela A.3. 4- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 30 °C.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,621	0,203	7,744
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,324	0,036	11,127
Remoção CQO, %	87,309	0,448	0,513
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,48×10 ⁴	344,906	1,390
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	3,73×10 ⁵	2,37×10 ⁴	6,340
Tempo de operação, segundos	3191	64,23	2,013
COT _i , mg/L	680,9	18,75	2,754
COT _f , mg/L	394,8	7,403	1,875
Remoção, %	41,98	2,685	6,397

3.2.4 35 °C

Tabela A.3. 5- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 35 °C.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,574	0,045	1,753
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,425	0,007	1,593
Remoção CQO, %	83,04	0,552	0,665
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,28×10 ⁴	445,1	1,956
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	3,50×10 ⁵	840,307	0,240
Tempo de operação, segundos	3351	41,55	1,240
COT _i , mg/L	690,7	7,757	1,123
COT _f , mg/L	427,6	3,748	0,877
Remoção, %	38,59	0,538	1,395

3.2.5 40 °C

Tabela A.3. 6- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 40 °C.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,446	0,045	1,844
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,414	0,045	10,906
Remoção CQO, %	82,55	2,259	2,736
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	1,95×10 ⁴	2567	13,13
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	2,99×10 ⁵	3,07×10 ⁴	10,26
Tempo de operação, segundos	3603	87,94	2,441
COT _i , mg/L	706,5	23,67	3,351
COT _f , mg/L	407,2	6,025	1,479
Remoção, %	43,69	0,833	1,907

3.2.6 45 °C

Tabela A.3. 7- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 45 °C.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,924	0,000	0,000
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,342	0,025	7,258
Remoção CQO, %	87,97	0,888	1,009
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,57×10 ⁴	1642	6,395
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	3,95×10 ⁵	1,57×10 ⁴	3,966
Tempo de operação, segundos	3407	79,75	2,341
COT _i , mg/L	637,65	49,53	7,767
COT _f , mg/L	358,33	29,06	8,109
Remoção, %	46,73	4,319	9,243

3.2.7 70 °C

Tabela A.3. 8- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a 70 °C.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,175	0,068	3,112
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,307	0,034	11,03
Remoção CQO, %	85,29	2,077	2,435
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	1,33×10 ⁴	730,9	5,515
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	2,04×10 ⁵	1,13×10 ⁴	5,515
Tempo de operação, segundos	4981	1,464	0,029
COT _i , mg/L	681,7	3,946	0,579
COT _f , mg/L	347,2	9,185	2,646
Remoção, %	49,07	1,642	3,347

Tabela A.3. 9- Remoção de CQO e COT a diferentes temperaturas.

Temperatura inicial, °C	Remoção CQO, %	Remoção COT, %	Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro
15,0	81,4	41,1	2,14×10 ⁴	3,28×10 ⁵
30,0	87,3	42,0	2,48×10 ⁴	3,73×10 ⁵
45,0	88,0	43,8	2,57×10 ⁴	3,95×10 ⁵
70,0	85,3	44,7	1,33×10 ⁴	2,04×10 ⁵

3.3 pH

3.3.1 pH=2

Tabela A.3. 10- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a pH 2.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,653	0,023	0,850
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,439	0,023	5,136
Remoção CQO, %	82,99	1,044	1,258
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,34×10 ⁴	1593	6,808
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	3,67×10 ⁵	3,48×10 ⁴	9,481
Tempo de operação, segundos	3370	117,7	3,493
COT _i , mg/L	641,8	70,63	11,00
COT _f , mg/L	389,1	40,95	10,52
Remoção, %	43,75	5,92	13,53

3.3.2 pH=3

Tabela A.3. 11- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a pH 3.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,462	0,023	0,916
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,414	0,009	2,181
Remoção CQO, %	82,75	0,506	0,611
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,19×10 ⁴	1349	6,159
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	3,43×10 ⁵	1,13×10 ⁴	3,291
Tempo de operação, segundos	3339	291,0	8,716
COT _i , mg/L	648,7	83,94	12,94
COT _f , mg/L	412,9	32,87	7,961
Remoção, %	41,68	4,643	11,14

3.3.3 pH=3,5

Tabela A.3. 12- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a pH 3,5.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,653	0,068	2,550
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,446	0,023	5,063
Remoção CQO, %	82,74	0,443	0,536
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,27×10 ⁴	20,39	0,090
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	3,55×10 ⁵	759,6	0,214
Tempo de operação, segundos	3425	4,050	0,118
COT _i , mg/L	686,2	9,390	1,369
COT _f , mg/L	427,6	0,792	0,185
Remoção, %	38,28	0,114	0,299

3.3.4 pH=4

Tabela A.3. 13- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a pH 4.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,589	0,023	0,871
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,262	0,002	0,860
Remoção CQO, %	89,58	0,187	0,209
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,28×10 ⁴	1232	5,400
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	3,52×10 ⁵	1641	0,466
Tempo de operação, segundos	3627	224,0	6,177
COT _i , mg/L	695,1	1,421	0,204
COT _f , mg/L	377,7	13,82	3,660
Remoção, %	45,74	1,986	4,342

3.3.5 pH=6

Tabela A.3. 14- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios a pH 6.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,478	0,045	1,821
CQO _f , mgO ₂ /mL	1,747	0,041	2,324
Remoção CQO, %	28,27	0,225	0,796
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	1,17×10 ⁴	1419	12,14
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	1,81×10 ⁵	2,18×10 ⁴	12,02
Tempo de operação, segundos	2135	178,8	8,374
COT _i , mg/L	687,7	8,443	1,228
COT _f , mg/L	593,3	80,82	13,62
Remoção, %	12,98	11,86	91,35

Tabela A.3. 15- Remoção de CQO e COT a diferentes pH's.

pH	Remoção CQO, %	Remoção COT, %	Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro
2,0	83,0	39,4	2,34×10 ⁴	3,67×10 ⁵
2,5	87,3	42,0	2,48×10 ⁴	3,73×10 ⁵
3,0	82,7	36,3	2,19×10 ⁴	3,43×10 ⁵
3,5	82,7	37,7	2,27×10 ⁴	3,55×10 ⁵
4,0	89,6	45,7	2,28×10 ⁴	3,52×10 ⁵
6,0	28,3	13,7	1,17×10 ⁴	1,81×10 ⁵

3.4 Caudal

3.4.1 Caudal=0,03 mL/s

Tabela A.3. 16- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de caudal 0,03 mL/s.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,350	0,090	3,839
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,505	0,020	4,023
Remoção CQO, %	77,89	1,731	2,222
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	1,87×10 ⁴	1029	5,508
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	2,91×10 ⁵	1,33×10 ⁴	4,560
Tempo de operação, segundos	5327	22,51	0,423
COT _i , mg/L	645,2	66,13	10,25
COT _f , mg/L	401,8	21,60	5,376
Remoção, %	41,94	3,122	7,444

3.4.2 Caudal=0,1 mL/s

Tabela A.3. 17- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de caudal 0,1 mL/s.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,494	0,023	0,905
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,591	0,002	0,382
Remoção CQO, %	75,71	0,353	0,466
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,11×10 ⁴	1286	6,105
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	3,41×10 ⁵	3,57×10 ⁴	10,475
Tempo de operação, segundos	1713	107,8	6,292
COT _i , mg/L	676,6	22,76	3,364
COT _f , mg/L	413,6	5,063	1,224
Remoção, %	40,29	0,731	1,814

Tabela A.3. 18- Remoção de CQO e COT a diferentes caudais.

Caudal, mL/s	Remoção CQO, %	Remoção COT, %	Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro
0,100	75,7	38,9	2,11×10 ⁴	3,41×10 ⁵
0,05	87,3	42,0	2,48×10 ⁴	3,73×10 ⁵
0,03	77,9	37,7	1,87×10 ⁴	2,91×10 ⁵

3.5 Ferro

3.5.1 Sem ferro [FeSO₄]=0 M

Tabela A.3. 19- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de ferro de 0 M.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,223	0,180	8,119
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,666	0,014	2,033
Remoção CQO, %	68,93	1,892	2,745
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	1,29×10 ⁴	1397	10,83
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	9,74×10 ⁷	1,06×10 ⁷	10,83
Tempo de operação, segundos	4131	0,757	0,018
COT _i , mg/L	681,0	10,81	1,588
COT _f , mg/L	533,8	23,69	4,438
Remoção, %	21,65	2,234	10,32

3.5.2 [FeSO₄]=0,075 M

Tabela A.3. 20- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de ferro de 0,075 M.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,717	0,023	0,830
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,219	0,014	6,178
Remoção CQO, %	91,65	0,446	0,487
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	1,99×10 ⁴	72,87	0,366
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	2,13×10 ⁶	7816	0,366
Tempo de operação, segundos	4129	0,955	0,023
COT _i , mg/L	670,2	18,36	2,740
COT _f , mg/L	420,8	8,768	2,084
Remoção, %	35,98	1,334	3,708

3.5.3 [FeSO₄]=0,1 M

Tabela A.3. 21- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de ferro de 0,1 M.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,621	0,068	2,581
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,284	0,020	7,137
Remoção CQO, %	88,81	0,529	0,596
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,11×10 ⁴	763,9	3,624
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	1,70×10 ⁶	6,15×10 ⁴	3,624
Tempo de operação, segundos	3647	204,5	5,608
COT _i , mg/L	678,0	22,56	3,327
COT _f , mg/L	353,1	4,455	1,262
Remoção, %	46,67	0,673	1,442

3.5.4 [FeSO₄]=0,125 M e [H₂O₂]=6,25 M

Tabela A.3. 22- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de ferro de 0,125 M.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,877	0,068	2,352
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,396	0,016	3,986
Remoção CQO, %	85,89	0,238	0,277
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,83×10 ⁴	2,153	0,008
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	1,85×10 ⁶	140,9	0,008
Tempo de operação, segundos	2900	59,98	2,068
COT _i , mg/L	683,9	1,407	0,206
COT _f , mg/L	347,2	13,44	3,870
Remoção, %	49,23	1,860	3,778

3.5.5 [FeSO₄]=0,25 M

Tabela A.3. 23- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de ferro de 0,25 M.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,526	0,023	0,893
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,383	0,002	0,588
Remoção CQO, %	84,44	0,067	0,080
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,46×10 ⁴	1504	6,118
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	7,54×10 ⁵	4,61×10 ⁴	6,118
Tempo de operação, segundos	2879	148,2	5,147
COT _i , mg/L	680,4	1,930	0,284
COT _f , mg/L	367,5	0,113	0,031
Remoção, %	45,99	0,170	0,369

3.5.6 [FeSO₄]=0,75 M

Tabela A.3. 24- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de ferro de 0,75 M.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,605	0,090	3,463
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,372	0,023	6,061
Remoção CQO, %	85,35	0,377	0,441
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	2,43×10 ⁴	844,1	3,479
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	2,54×10 ⁵	1,28×10 ⁴	5,035
Tempo de operação, segundos	3194	54,31	1,701
COT _i , mg/L	647,3	51,88	8,015
COT _f , mg/L	437,5	2,065	0,472
Remoção, %	36,03	0,302	0,838

Tabela A.3. 25- Remoção de CQO e COT a diferentes concentrações de ferro.

[FeSO ₄], M	Remoção CQO, %	Remoção COT, %	Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro
0,00	68,9	21,6	1,29×10 ⁴	9,74×10 ⁷
0,075	91,7	37,2	1,99×10 ⁴	2,13×10 ⁶
0,10	88,8	47,9	2,11×10 ⁴	1,70×10 ⁶
0,125	85,9	49,2	2,83×10 ⁴	1,85×10 ⁶
0,25	84,4	46,0	2,46×10 ⁴	7,54×10 ⁵
0,50	87,3	42,0	2,48×10 ⁴	3,73×10 ⁵
0,75	85,3	32,4	2,43×10 ⁴	2,54×10 ⁵

3.6 Peróxido de hidrogénio

3.6.1 [H₂O₂]=1 M

Tabela A.3. 26- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de peróxido de hidrogénio de 1 M.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,414	0,090	3,738
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,899	0,005	0,502
Remoção CQO, %	60,53	1,683	2,781
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	4,49×10 ⁴	3124	6,961
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	4,33×10 ⁵	3,01×10 ⁴	6,961
Tempo de operação, segundos	7244	32,38	0,447
COT _i , mg/L	690,4	6,371	0,923
COT _f , mg/L	583,9	12,76	2,185
Remoção, %	15,43	1,067	6,919

3.6.2 [H₂O₂]=3,57 M

Tabela A.3. 27- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de peróxido de hidrogénio de 3,57 M.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,207	0,113	5,111
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,401	0,005	1,125
Remoção CQO, %	80,88	0,763	0,944
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	1,78×10 ⁴	1092	6,132
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	6,07×10 ⁵	3,72E×10 ⁴	6,132
Tempo de operação, segundos	5950	4,679	0,079
COT _i , mg/L	696,6	6,633	0,952
COT _f , mg/L	447,1	2,199	0,492
Remoção, %	35,82	0,927	2,588

3.6.3 [H₂O₂]=8,93 M

Tabela A.3. 28- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de peróxido de hidrogénio de 8,93 M.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,637	0,090	3,421
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,592	0,005	0,762
Remoção CQO, %	77,03	0,615	0,798
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	1,84×10 ⁴	1214	6,580
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	1,62×10 ⁶	4,87×10 ⁴	3,011
Tempo de operação, segundos	2759	7,663	0,278
COT _i , mg/L	671,1	0,163	0,024
COT _f , mg/L	337,6	1,202	0,356
Remoção, %	49,70	0,167	0,336

3.6.4 [H₂O₂]=11,6 M

Tabela A.3. 29- Resultados de CQO e COT, remoção de CQO e COT e tempo de operação dos ensaios de concentração de peróxido de hidrogénio de 11,6 M.

	Média	Desvio-padrão	CV
CQO _i , mgO ₂ /mL	2,542	0,045	1,775
CQO _f , mgO ₂ /mL	0,589	0,009	1,532
Remoção CQO, %	81,21	0,010	0,012
Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	1,57×10 ⁴	403,3	2,574
Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro	1,74×10 ⁶	4,47×10 ⁴	2,574
Tempo de operação, segundos	2406	61,64	2,562
COT _i , mg/L	691,1	15,03	2,175
COT _f , mg/L	385,1	18,67	4,847
Remoção, %	44,29	1,489	3,363

Tabela A.3. 30- Remoção de CQO e COT a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio.

[H ₂ O ₂], M	Remoção CQO, %	Remoção COT, %	Remoção CQO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	Remoção CQO, mgO ₂ /mol ferro
11,61	81,2	44,3	1,57×10 ⁴	1,74×10 ⁶
8,93	77,0	49,7	1,84×10 ⁴	1,62×10 ⁶
6,25	85,9	49,2	2,83×10 ⁴	1,85×10 ⁶
3,57	80,9	35,8	1,78×10 ⁴	6,07×10 ⁵
1,00	60,5	15,4	4,49×10 ⁴	4,33×10 ⁵

Anexo 4 Quadro de ensaios e resultados

Tabela A.4. 1- Ensaios e respetivos resultados.

Temperatura inicial, °C	pH	[FeSO ₄], M	[H ₂ O ₂], M	Q _{ferro} , mL/s	Q _{H₂O₂} , mL/s	COO _i , mgO ₂ /mL	COO _f , mgO ₂ /mL	Tempo de operação, segundos	Gasto H ₂ O ₂ /Ferro, moles	Remoção COO, %	Remoção COO, mgO ₂ /mol H ₂ O ₂	COO, mgO ₂ /mol ferro	COT _i , mg/L	COT _f , mg/L	Remoção COT, %
15	2,5	0,5	0,5	6,25	0,05	2,637	0,468	3503,588	1094,871	81,370	2,14×10 ⁴	3,28×10 ⁵	701,410	413,285	41,078
20	2,5	0,5	0,5	6,25	0,05	2,698	0,484	3499,810	1093,690	79,222	1,86×10 ⁴	2,88×10 ⁵	695,765	440,340	36,711
30	2,5	0,5	0,5	6,25	0,05	2,621	0,324	3190,897	997,155	87,309	2,48×10 ⁴	3,78×10 ⁵	680,930	394,835	42,015
35	2,5	0,5	0,5	6,25	0,05	2,574	0,425	3351,093	1047,217	83,038	2,28×10 ⁴	3,50×10 ⁵	690,715	427,570	38,097
40	2,5	0,5	0,5	6,25	0,05	2,446	0,414	3603,108	1125,971	82,554	1,95×10 ⁴	2,99×10 ⁵	706,490	407,240	42,357
45	2,5	0,5	0,5	6,25	0,05	2,924	0,342	3406,787	1064,621	87,988	2,57×10 ⁴	3,95×10 ⁵	637,650	358,325	43,805
70	2,5	0,5	0,5	6,25	0,05	2,175	0,307	4981,298	1556,656	85,288	1,33×10 ⁴	2,04×10 ⁵	681,650	377,165	44,669
30	2	0,5	0,5	6,25	0,05	2,653	0,439	3369,761	1053,050	82,994	2,34×10 ⁴	3,67×10 ⁵	641,840	389,115	39,375
30	2,5	0,5	0,5	6,25	0,05	2,621	0,324	3190,897	997,155	87,309	2,48×10 ⁴	3,78×10 ⁵	680,930	394,835	42,015
30	3	0,5	0,5	6,25	0,05	2,462	0,414	3339,014	1043,442	82,745	2,19×10 ⁴	3,43×10 ⁵	648,705	412,915	36,348
30	3,5	0,5	0,5	6,25	0,05	2,653	0,446	3425,064	1070,332	82,744	2,27×10 ⁴	3,55×10 ⁵	686,180	427,590	37,685
30	4	0,5	0,5	6,25	0,05	2,589	0,262	3627,108	1133,471	89,578	2,28×10 ⁴	3,52×10 ⁵	695,085	377,715	45,659
30	6	0,5	0,5	6,25	0,05	2,478	1,747	2135,392	667,310	28,265	1,17×10 ⁴	1,81×10 ⁵	687,730	593,280	13,794
30	2,5	0,5	0,5	6,25	0,1	2,494	0,591	1636,936	1023,085	75,707	2,11×10 ⁴	3,41×10 ⁵	676,575	413,630	38,864
30	2,5	0,5	0,5	6,25	0,05	2,621	0,324	3190,897	997,155	87,309	2,48×10 ⁴	3,78×10 ⁵	680,930	394,835	42,015
30	2,5	0,5	0,5	6,25	0,03	2,350	0,505	5326,592	998,736	77,891	1,87×10 ⁴	2,91×10 ⁵	645,230	401,805	37,727
30	2,5	0,125	0,125	6,25	0,05	2,542	0,388	3599,001	89,975	84,246	1,98×10 ⁴	3,19×10 ⁵	675,165	418,050	38,082
30	2,5	0	0	6,25	0,05	2,223	0,666	4131,061	0,000	68,931	1,29×10 ⁴	9,74×10 ⁷	681,045	533,750	21,628
30	2,5	0,075	0,075	6,25	0,05	2,717	0,219	4128,663	15,482	91,652	1,99×10 ⁴	2,13×10 ⁶	670,245	420,800	37,217
30	2,5	0,1	0,1	6,25	0,05	2,621	0,284	3647,473	18,237	88,813	2,11×10 ⁴	1,70×10 ⁶	677,960	353,050	47,925
30	2,5	0,125	0,125	6,25	0,05	2,877	0,396	2899,911	18,124	85,893	2,83×10 ⁴	1,85×10 ⁶	683,875	347,200	49,230
30	2,5	0,25	0,25	6,25	0,05	2,526	0,383	2879,353	35,992	84,438	2,46×10 ⁴	7,54×10 ⁵	680,405	367,500	45,988
30	2,5	0,5	0,5	6,25	0,05	2,621	0,324	3190,897	79,772	87,309	2,48×10 ⁴	3,73×10 ⁵	680,930	394,835	42,015
30	2,5	0,75	0,75	6,25	0,05	2,605	0,372	3193,695	119,764	85,345	2,43×10 ⁴	2,54×10 ⁵	647,265	437,510	32,406
30	2,5	0,125	0,125	11,61	0,05	2,542	0,589	2406,281	1396,502	81,207	1,57×10 ⁴	1,74×10 ⁶	691,070	385,100	44,275
30	2,5	0,125	0,125	8,93	0,05	2,637	0,592	2759,444	1231,894	77,028	1,84×10 ⁴	1,62×10 ⁶	671,125	337,550	49,704
30	2,5	0,125	0,125	6,25	0,05	2,877	0,396	2899,911	906,222	85,893	2,83×10 ⁴	1,85×10 ⁶	683,875	347,200	49,230
30	2,5	0,125	0,125	3,57	0,05	2,207	0,401	5949,992	1062,499	80,876	1,78×10 ⁴	6,07×10 ⁵	696,620	447,095	35,819
30	2,5	0,125	0,125	1	0,05	2,414	0,899	7243,562	362,178	60,528	4,49×10 ⁴	4,33×10 ⁵	690,385	583,930	15,420

A cor de rosa e branco encontram-se os valores de moles de peróxido de hidrogénio gastas, e os valores a azul correspondem aos valores de moles de sulfato de ferro gastas, da coluna “Gasto H₂O₂/Ferro, moles”.

Anexo 5 Experiência Adicional

Uma experiência adicional foi realizada de forma observar a evolução de COT ao longo do tempo. Nesta experiência, quando o ORP atingia o patamar final procedeu-se à interrupção do reagente de Fenton, mas deixou-se a experiência decorrer. Na figura A.5.1 está apresentada a evolução de ORP e de COT desta experiência.

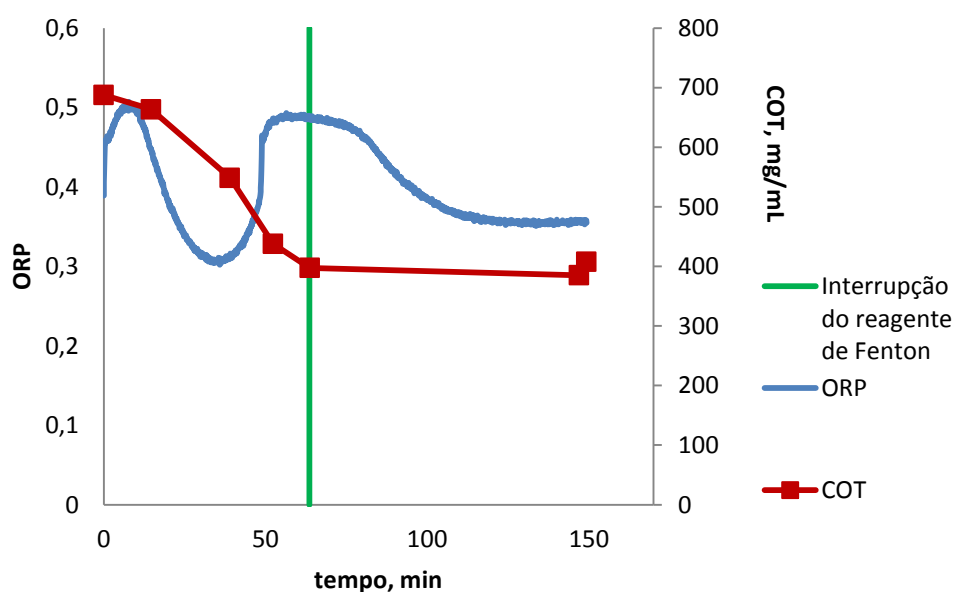


Figura A.5. 1- Evolução de COT e ORP, ao longo de toda a experiência, (temperatura inicial=30 °C, pH=2,5, caudal=0,05 mL/s, $[FeSO_4]=0,5$ M, $[H_2O_2]=6,25$ M).

Observando a figura A.5.1 verifica-se que após a interrupção do reagente de Fenton, os radicais hidroxilo ainda em solução são consumidos, pela análise da descida de ORP. No entanto, o consumo destes radicais não leva à mineralização da matéria orgânica.