

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2013/2014

**TRATAMENTO DE UM EFLUENTE CORADO POR OXIDAÇÃO TIPO
FENTON HETEROGÉNEO EM REATOR CONTÍNUO PERFEITAMENTE
AGITADO**

SAMUEL ALEXANDRE DOS SANTOS QUEIRÓS

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE



Presidente do Júri: Doutora Cidália Maria de Sousa Botelho
(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto)

Orientador académico: Professor Doutor Luís Miguel Palma Madeira
(Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto)

Porto, janeiro de 2014

Agradecimentos

É com um profundo sentimento de satisfação e de dever cumprido que agradeço desta forma a todos que ajudaram a tornar esta tese uma realidade.

Em primeiro lugar, ao meu orientador, Prof. Luís Miguel Palma Madeira, por toda confiança depositada em mim, e pelo apoio e encorajamento transmitido ao longo do semestre, e pela disponibilidade para atender às minhas dúvidas e questões, muitas vezes colocadas em alturas menos próprias.

À Carmen Rodrigues, pela insubstituível ajuda prestada com todo material que foi sendo necessário ao longo do semestre e que teimava em não chegar, pela simpatia, preocupação e disponibilidade demonstradas. Sem dúvida que graças a tudo isso, a chegada ao E203 foi muito mais fácil.

Ao LEPABE (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia) do Departamento de Engenharia Química, pelas instalações e material cedido.

Ao Eng. Luís Carlos Matos, pela sua capacidade de solucionar todos os problemas técnicos que foram surgindo com a instalação laboratorial. Ao Sr. Serafim pela forma sempre pronta e amável com que me recebeu, bem como pela rápida resposta a todos os pedidos realizados durante o trabalho. À Vânia Morais, por todas as discussões à segunda-feira, das quais resultavam sempre avanços no trabalho. À Filipa Duarte, pela breve introdução ao tema e explicação sobre o funcionamento do laboratório, e à Liliana Pereira, pela sua ajuda no manuseamento do analisador de TOC.

E fora da esfera académica, agradeço aos meus pais, ao meu irmão e a toda a minha família, por apoiarem e incentivarem em todos os momentos difíceis. À Raquel, pela paciência, pelos conselhos e todo o apoio que me deu, juntamente com as visitas à FEUP quando saía mais tarde. Ao André, ao Carlos, ao Eduardo, à Mariana e ao Nuno, por todos os momentos incríveis que presenciamos juntos em todo este percurso. À Catarina e à Patrícia, por terem sido as “ambruletos” desde sempre. Ao Casimiro, pela sua contagiante boa disposição e amizade de longa data. A todos os meus amigos, aos “egas08” e a todos, que de alguma maneira, estiveram sempre presentes.

A todas estas pessoas, um enorme “Muito Obrigado!”

Resumo

Muitos setores da indústria utilizam corantes. O seu uso gera enormes quantidades de efluentes, que apresentam um elevado grau de coloração, elevada toxicidade, elevada carência química de oxigénio, e não podem ser tratados pelos processos tradicionais. Os processos de oxidação avançada (AOP's), com destaque para o processo de Fenton heterogéneo, provaram ser uma alternativa eficaz para este problema.

Neste trabalho, pretendeu-se testar e validar o conceito de aplicar o reagente de Fenton heterogéneo num reator contínuo perfeitamente agitado (RPA), e avaliar a influência de alguns parâmetros na degradação do corante Orange II (OII). O catalisador utilizado foi um zeólito comercial – Alsi-Penta Fe/ZSM-5. A remoção do corante foi quantificada através da espectrofotometria UV-Vis, efetuando medições à saída do reator no comprimento de onda de absorção máxima de 486 nm. Foram também retiradas amostras para medição do carbono orgânico total e concentração de ferro no efluente, para avaliar o grau de mineralização e lixiviação do ferro a partir do zeólito, respetivamente. Algumas experiências foram realizadas em duplicado (a degradação do corante em estado estacionário foi $\pm 10\%$).

Foi realizado um estudo paramétrico detalhado, analisando o efeito da temperatura (na gama 10 – 70 °C), pH (1,5 – 4,0), concentração de peróxido de hidrogénio à entrada do reator (1,75 – 20,0 mM), tempo de contacto – W/Q (10 – 200 mg.min/mL), tempo de residência (30 – 180 min), e diâmetro das partículas do catalisador ($0,25 < d_{p1} < 0,60$ e $0,60 < d_{p2} < 0,80$ mm), para uma concentração de OII à entrada do reator de 0,1 mM.

A estabilidade do catalisador foi comprovada por cinco ensaios consecutivos nas mesmas condições operatórias (desvio absoluto entre ensaios $\pm 6\%$). Foi observado um efeito importante da temperatura na degradação e mineralização do corante, sendo este o parâmetro com mais influência no desempenho da reação.

Para cada parâmetro analisado no estudo paramétrico, foi selecionado o ensaio com os melhores resultados, e no final foi realizado um ensaio com todos os parâmetros otimizados (pH = 3, T = 70 °C, $C_{H_2O_2} = 6$ mM, W/Q = 120 mg.min/ml e $t_{resid} = 90$ min);

observou-se uma remoção de 96% e 41%, para o OII e o TOC, respetivamente, após se atingir o estado estacionário, e a concentração de ferro no efluente ficou abaixo da legislação comunitária ($0,338 < 2 \text{ mg}_{\text{Fe}}/\text{L}$). Do conhecimento do autor, este é o primeiro relatório sobre o uso de um RPA com o processo de Fenton heterogéneo.

Abstract

Many sectors of the industry use dyes. Their use generates huge amounts of effluents, which are highly coloured, highly toxic, present high chemical oxygen demand, and can't be treated by traditional processes. Among other technologies, the advanced oxidation processes (AOP's) proved to be an effective solution for this problematic, being of relevance the Fenton-like heterogeneous process.

In this work it was intended to test and prove the concept of using the heterogeneous Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor (RPA), and evaluate the influence of some important parameters on the azo-dye Orange II (OII) degradation. The selected catalyst was a commercial zeolite – Alsi-Penta Fe/ZSM-5. Dye removal was quantified by using a UV-Vis spectrophotometer and performing measurements in the reactor outlet stream at the dye maximum absorbance wavelength of 486 nm. Samples were taken to measure also the total organic carbon (TOC) and the iron content in the effluent, to assess the mineralization degree reached and iron leaching from the zeolite, respectively. Some runs were performed in duplicate (steady-state dye conversion was $\pm 10\%$).

A detailed parametric study was carried out, analyzing the effect of the temperature (in the range 10 – 70 °C), pH (1.5 – 4.0), feed hydrogen peroxide concentration (1.75 – 20.0 mM), contact time – W/Q (10 – 200 mg.min/mL), residence time – t_{resid} (30 – 180 min) and the size of the catalyst particles ($0.25 < d_{p1} < 0.60$ and $0.60 < d_{p2} < 0.80$ mm), for a OII feed concentration of 0,1 mM.

The catalyst stability was proven by 5 consecutive experiments under the same conditions (absolute deviation among runs $\pm 6\%$). An importance effect of the reaction temperature in the dye degradation and mineralization degree reached was noticed, being this the parameter with more influence in the reaction's performance. For each parameter analyzed in the parametric study, the run that showed the best results was selected, and at the end a run was carried out with all parameters optimized (pH = 3, T = 70 °C, $C_{H_2O_2}$ = 6 mM, W/Q = 120 mg.min/ml and t_{resid} = 90 min); the results showed removals of 96% and 41% for OII and TOC, respectively, after steady-state has been reached, and an iron content in the effluent stream below legislated standards ($0,338 <$

2 mg_{Fe}/L). Up to the author knowledge, this is the first report on the use of a RPA for the heterogeneous Fenton-like process.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Nomenclatura	xii
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.1.1. Corantes.....	2
1.1.2. Processos de oxidação avançada (AOP's).....	2
1.1.3. Zeólitos.....	5
1.2. Contributos do trabalho.....	5
1.3. Organização da tese.....	5
2. Estado da arte	7
2.1. Fenton homogéneo.....	7
2.2. Fenton heterogéneo.....	9
2.3. Reactores contínuos perfeitamente agitados (RPA).....	11
3. Materiais e Métodos	13
3.1. Materiais.....	13
3.1.1. Corante.....	13
3.1.2. Catalisador.....	14
3.2. Instalação experimental do RPA.....	15
3.3. Técnicas Analíticas.....	17
3.3.1. Espectrofotometria UV-Vis.....	17
3.3.2. Análises ao carbono orgânico total (TOC).....	19
3.3.3. Espectrofotometria de absorção atómica (AAS).....	20
4. Resultados e discussão técnica	22

4.1.	Estabilidade do catalisador	22
4.2.	Otimização da dose de H ₂ O ₂ na alimentação do RPA.....	24
4.3.	Efeito do tempo de residência	26
4.4.	Efeito da razão W/Q – tempo de contacto	28
4.5.	Efeito do pH.....	30
4.6.	Efeito da temperatura	32
4.7.	Efeito do diâmetro das partículas	34
4.8.	Reator com os parâmetros otimizados	36
5.	Conclusões.....	38
5.1.	Limitações e perspectivas de trabalho futuro	39
5.2.	Apreciação final	40
	Bibliografia.....	41
	Anexo A - Ficha de segurança do OII	45

Índice de Figuras

Figura 3.1 - Estrutura do corante O II (Riaz et al., 2012).	13
Figura 3.2 - Fotografia SEM do catalisador Fe/ZSM-5 (Adaptado de Duarte & Madeira, 2010).	14
Figura 3.3 - Esquema da instalação utilizada nos ensaios RPA com o Fenton heterogêneo (adaptado de Franco, 2008).	16
Figura 3.4 - Fotografia do RPA em funcionamento (à esquerda) e do RPA em vazio, com o catalisador suspenso acima do agitador (à esquerda).	17
Figura 3.5 - Espectro UV-Vis de uma solução de OII e a correspondente curva de calibração.	19
Figura 3.6 - Esquema da AAS (adaptado de Educational In, 2014).	20
Figura 4.1 - Concentração adimensional do corante à saída do reator vs. tempo nos cinco ensaios consecutivos do Fenton heterogêneo num RPA (pH = 3, T = 50 °C, d_{p2} , $C_{H_2O_2}$ = 6 mM, W/Q = 60 mg.min/mL e t_{resid} = 30 min).	22
Figura 4.2 - Descoloração e remoção do TOC em estado estacionário nos ensaios de estabilidade (pH = 3, d_{p2} , T = 50 °C, $C_{H_2O_2}$ = 6 mM, W/Q = 60 mg.min/mL e t_{resid} = 30 min).	23
Figura 4.3 - Concentração de ferro nas amostras de efluente dos ensaios da estabilidade (pH = 3, d_{p2} , T = 50 °C, $C_{H_2O_2}$ = 6 mM, W/Q = 60 mg.min/mL e t_{resid} = 30 min).	23
Figura 4.4 - Concentração adimensional de corante à saída do reator vs. tempo nos ensaios de otimização da quantidade de H_2O_2 (pH = 3, d_{p2} , T = 50 °C, W/Q = 60 mg.min/mL e t_{resid} = 30 min).	24
Figura 4.5 - Descoloração e remoção do TOC nos ensaios de otimização da quantidade de H_2O_2 (pH = 3, d_{p2} , T = 50 °C, W/Q = 60 mg.min/mL e t_{resid} = 30 min).	25
Figura 4.6 - Concentração adimensional de corante à saída do reator vs. tempo no estudo do efeito do tempo de residência (pH = 3, d_{p2} , T = 50 °C, $C_{H_2O_2}$ = 6 mM, W/Q = 60 mg.min/mL).	27
Figura 4.7 - Descoloração e remoção do TOC nos ensaios de estudo do efeito do tempo de residência (pH = 3, d_{p2} , T = 50 °C, $C_{H_2O_2}$ = 6 mM, W/Q = 60 mg.min/mL).	27
Figura 4.8 - Concentração adimensional de corante à saída do reator vs. tempo no estudo do efeito da razão W/Q (pH = 3, d_{p2} , $C_{H_2O_2}$ = 6 mM, T = 50 °C e t_{resid} = 30 min).	29
Figura 4.9 - Descoloração e remoção do TOC no estudo da razão W/Q (pH = 3, d_{p2} , T = 50 °C, $C_{H_2O_2}$ = 6 mM e t_{resid} = 30 min).	29
Figura 4.10 - Concentração adimensional de corante à saída do reator vs. tempo no estudo do efeito do pH (T = 50 °C, $C_{H_2O_2}$ = 6 mM, d_{p2} , W/Q = 60 mg.min/mL e t_{resid} = 30 min).	31

Figura 4.11 - Descoloração e remoção do TOC no estudo do efeito pH ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6\text{ mM}$, d_{p2} , $W/Q = 60\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{mL}$ e $t_{\text{resid}} = 30\text{ min}$).	31
Figura 4.12 - Concentração adimensional de corante à saída do reator vs. tempo no estudo do efeito da temperatura ($\text{pH} = 3$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6\text{ mM}$, d_{p2} , $W/Q = 60\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{mL}$ e $t_{\text{resid}} = 30\text{ min}$).	33
Figura 4.13 - Descoloração e remoção do TOC no estudo do efeito da temperatura ($\text{pH} = 3$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6\text{ mM}$, d_{p2} , $W/Q = 60\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{mL}$ e $t_{\text{resid}} = 30\text{ min}$).	33
Figura 4.14 - Concentração adimensional de corante à saída do reator vs tempo no estudo do efeito do diâmetro das partículas ($\text{pH} = 3$, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6\text{ mM}$, $W/Q = 60\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{mL}$ e $t_{\text{resid}} = 30\text{ min}$).	35
Figura 4.15 - Ensaio com as condições ideais ($\text{pH} = 3$, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, d_{p2} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6\text{ mM}$, $W/Q = 120\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{mL}$ e $t_{\text{resid}} = 90\text{ min}$).	36

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Exemplos de processos de oxidação avançados (Castro & Faria, 2001).	3
Tabela 4.1 – Ferro lixiviado e presente no efluente durante os ensaios para otimização da concentração de H ₂ O ₂	26
Tabela 4.2 - Ferro lixiviado após os ensaios de estudo do efeito do tempo de residência.	28
Tabela 4.3 - Ferro lixiviado após os ensaios de estudo do efeito da razão W/Q.....	30
Tabela 4.4 - Ferro lixiviado após os ensaios de estudo do efeito do pH.	32
Tabela 4.5 - Ferro lixiviado após os ensaios de estudo do efeito da temperatura.....	34
Tabela 4.8 - Descoloração e remoção do TOC e ferro lixiviado após os ensaios de estudo do efeito do diâmetro das partículas.	35
Tabela 4.9 - Descoloração e remoção do TOC e ferro lixiviado no ensaio com as condições ideais.....	37

Nomenclatura

a – absorvidade molar (L/mol.cm)

b – comprimento do feixe ótico (m)

C – concentração (mol/L)

$C_{H_2O_2}$ – concentração de peróxido de hidrogênio (mol/L)

d_p – diâmetro das partículas (mm)

E° – poder de oxidação (V)

E_0 – energia de ativação (J/mol)

F_{in} – caudal molar à entrada do reator (mol/s)

F_{out} – caudal molar à saída do reator (mol/s)

k – constante cinética (mol/s.L)

k_0 – fator pré exponencial

R – constante dos gases ideais (J/mol.K)

r_{out} – taxa de consumo do poluente dentro do reator (mol/s.L)

Q – caudal volumétrico (mL/s)

S_{BET} – área superficial obtida recorrendo à equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (m²/g)

T – temperatura (K, °C)

t_{resid} – tempo de residência no reator (min⁻¹)

V_{react} – volume do reator (L)

W_{cat} – massa de catalisador (mg)

λ_{max} – comprimento de onda característico (nm)

Abreviaturas

AAS – espectroscopia de absorção atômica

AOP – processos de oxidação avançada

RPA – reator contínuo perfeitamente agitado

IC – carbono inorgânico

ICS – espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado

OII – corante Orange II

ppm – partes por milhão

SEM – microscópio eletrónico de varrimento

TC – carbono total

TOC – carbono orgânico total

XPS – espectroscopia de fotoeletrões excitados por raios X

1. Introdução

1.1. Enquadramento

As questões ambientais têm vindo a ganhar importância e atenção na sociedade moderna. A poluição dos recursos hídricos, causada pela descarga de efluentes no meio ambiente sem tratamento prévio, representa um sério problema, para o qual a sociedade está cada vez mais sensibilizada. Além disso, os limites mais exigentes impostos pela legislação e o controlo cada vez mais apertado levaram a que as entidades poluidoras tenham a responsabilidade de garantir o destino mais adequado a dar aos efluentes resultantes das suas atividades, em vez de as descarregarem diretamente no meio ambiente (Decreto-lei nº 236/98, 1998).

A indústria química encontra-se entre as maiores entidades poluidoras do meio ambiente, responsável pela produção de elevadas quantidades de efluentes corados (Araújo, 2008). Estima-se que por cada tonelada de corante utilizada, sejam produzidos entre 25 a 250 m³ de efluentes corados (Marco, 2007). Estes corantes são sobretudo aplicados na indústria alimentar, cerâmica, cosmética, farmacêutica, plástica, de impressão do papel e têxtil, em que esta última por si só absorve cerca de dois terços da produção total (Ventura-Camargo & Marin-Morales, 2013; Fernandes *et al.*, 2010).

Na indústria têxtil, durante a etapa de tingimento perde-se uma elevada quantidade de corante, pois a taxa de fixação por vezes é de apenas 50% do corante aplicado (Duarte, 2013). Desta forma são produzidos elevados volumes de efluentes corados, de difícil degradação, normalmente contendo baixas concentrações de corante (aproximadamente 0,1 mM). Estas descargas, para além dos efeitos estéticos negativos, causam a diminuição da absorção da luz pela flora existente, o que leva a perturbações na fotossíntese e, conseqüentemente, a alterações no ciclo biológico dos microrganismos presentes. Paralelamente, o aumento da carência química de oxigénio (CQO) diminui a quantidade de oxigénio dissolvido. Estes compostos dificilmente conseguem ser removidos biologicamente, devido à sua complexa estrutura, o que leva a que facilmente se excedam os parâmetros definidos na legislação para águas residuais (Xiong *et al.*, 2001; Duarte, 2013). Processos físicos e químicos como a coagulação/floculação, sedimentação, flutuação, filtração e adsorção são, geralmente,

inefcazes na remoção dos compostos pretendidos ou apresentam desvantagens significativas, tais como elevado preço. Para além disso, é de relevo a incapacidade de removerem o poluente, apenas o transferirem da fase líquida para outra fase – o adsorvente, no caso da adsorção – originando assim uma grande quantidade de produtos secundários (Rache *et al.*, 2013).

1.1.1. Corantes

Um corante é um composto orgânico que absorve a luz numa região específica do espectro visível e que é utilizado para fornecer cor a um substrato. É constituído pelo grupo cromóforo, responsável pela cor, e pelo grupo funcional, responsável pela fixação do corante. Até ao século XIX, os corantes provinham de fontes naturais, quer plantas quer animais. Porém, em 1856 foi descoberto o primeiro corante com origem sintética, e desde então, com raras exceções, apenas se utilizam estes tipos de corantes (Ventura-Camargo & Marin-Morales, 2013; Gregory, 2009).

Nos anos seguintes à sua descoberta, foram produzidos imensos corantes sintéticos, que, de entre outras formas, podem ser agrupados pelas suas estruturas químicas. Assim, temos corantes azóicos (grupo cromógrafo: -N=N-), nitrados e nitrosados (grupo cromógrafo: -NO₂ ou -NO), derivados do difenilmetano e do trifenilmetano (derivados aminados ou hidroxilados), antraquinónicos (com origem na antraquinona), acridínicos, azídicos, oxazínicos e tiazínicos (derivam da acrinina, azinas, oxazinas e tiazinas), xanténicos (derivam do xanteno), indigóides e tio-indigóides (derivam do índigo e da púrpura-de-tiro) e quinoleínicos (derivam da quinoleína). Existem outras classificações, quanto à aplicação e às propriedades químicas do corante (Othmer, 1993). Os corantes azóicos representam cerca de 60-70% dos corantes produzidos mundialmente (Carliell *et al.*, 1995).

1.1.2. Processos de oxidação avançada (AOP's)

A necessidade de remoção dos corantes e outros compostos orgânicos, associado à ineficácia dos processos físico-químicos e biológicos, levou à procura de outras

soluções para o tratamento dos efluentes. Assim, nas últimas décadas, os processos de oxidação avançada (AOP's) ganharam relevância nesta área graças à sua eficácia na degradação de compostos orgânicos solúveis em condições normais de pressão e temperatura (Franco, 2008).

Estes métodos, assentes no elevado poder de oxidação do radical hidroxilo em meio ácido (HO^\bullet) ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) em comparação a outros oxidantes existentes, são capazes de efetuar a oxidação de compostos orgânicos, por vezes de forma completa, isto é, até os produtos finais serem CO_2 e H_2O . Estes processos podem ser classificados como homogéneos ou heterogéneos, sendo que os primeiros ocorrem numa só fase, enquanto os segundos utilizam um catalisador, que pode ser um metal de transição como por exemplo o ferro suportado numa matriz sólida. Esta matriz por sua vez pode ser uma argila, um zeólito, sílica, carvão ativado, entre outros (Santos *et al.*, 2011). Estes processos serão abordados mais detalhadamente no capítulo 2.

Na Tabela 1.1 são apresentados os AOP's mais relevantes no tratamento de efluentes corados:

Tabela .1 - Exemplos de processos de oxidação avançados (Castro & Faria, 2001).

Homogéneos	Heterogéneos
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (reagente de Fenton)	TiO_2/UV
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	O_3/TiO_2
O_3 (reação a elevado pH)	$\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
O_3/UV	

No tratamento de efluentes corados são frequentemente utilizados o processo Fenton, o foto-Fenton e a fotocatalise por TiO_2 (Riaz *et al.*, 2012). O processo Fenton é largamente conhecido e estudado, tendo sido descoberto em 1894 por Henry J. Fenton e posteriormente alvo de diversos estudos, o que o torna provavelmente no mais antigo AOP em estudo (Neyens & Baeyens, 2003). Este processo baseia-se numa reação

catalítica do peróxido de hidrogénio, onde existe troca de eletrões entre o peróxido de hidrogénio e um metal de transição, normalmente o ferro, que atua como catalisador, obtendo-se entre outros produtos, os ditos radicais hidroxilo, conforme descrito nas equações 1.1 a 1.6 (Walling, 1975):



De seguida os radicais gerados oxidam os compostos orgânicos, conforme descrito pelas equações 1.7 e 1.8 (Franco, 2008):



A produção de radicais hidroxilo é descrita na equação 1.1, enquanto na equação 1.3 representa-se a regeneração do Fe^{3+} a Fe^{2+} , necessária para haver continuidade da reação. É de notar que o próprio peróxido de hidrogénio é um composto sem perigosidade, uma vez que se auto decompõe em produtos não tóxicos, conforme descrito na equação 1.5 (Duarte, 2013; Franco, 2008).

O processo Fenton pode ser aplicado a uma extensa variedade de efluentes industriais, contendo compostos orgânicos tais como fenóis, formaldeído, pesticidas, aditivos de plásticos, etc. (Franco, 2008). Desta forma, obtém-se uma redução da carga orgânica, uma redução do carbono orgânico total (TOC) e da carência química de

oxigénio, gradualmente aumentando a biodegradabilidade das águas (Neyens & Baeyens, 2003; Teixeira, 2012).

1.1.3. Zeólitos

Os zeólitos são alumino-silicatos hidratados que podem acomodar uma diversa variedade de iões positivos, tais como o ferro, sódio, cálcio, bário ou potássio. Possuem uma estrutura tridimensional altamente regular, apresentando elevada porosidade e por consequente, elevada área superficial (Hartmann *et al.*, 2010; Duarte & Madeira, 2010). Os zeólitos apresentam particular interesse como catalisadores escolhidos nesta investigação pois o seu potencial catalítico e adsortivo são conhecidos em várias reações, tais como a redução de óxidos nitrosos, oxidação do benzeno a fenol, bem como no processo de Fenton heterogéneo (Soon & Hameed, 2011; Kusic *et al.*, 2006).

1.2. Contributos do trabalho

O Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto está assente numa formação multidisciplinar bastante abrangente que obriga, dados os elevados padrões de qualidade pedagógica e científica da FEUP, ao desenvolvimento e implementação de atividades distintas que abordem as temáticas lecionadas e preparem os estudantes para a sua prática profissional futura.

Este trabalho apresenta como aspeto inovador a avaliação do conceito de uso do reagente de Fenton heterogéneo num reator contínuo perfeitamente agitado (RPA), bem como o estudo da influência de alguns parâmetros na degradação de um corante.

1.3. Organização da tese

A presente tese, intitulada “Tratamento de efluentes por oxidação tipo Fenton heterogéneo em reator contínuo perfeitamente agitado”, está organizada em cinco secções distintas.

No primeiro capítulo, a introdução, é feito um enquadramento do trabalho e apresentam-se os contributos do mesmo e a organização do presente documento.

No segundo capítulo encontra-se o estado da arte onde são apresentados e descritos os tratamentos de efluentes corados relacionados com o reagente de Fenton, nas suas diversas configurações (homogéneo e heterogéneo), nos diferentes tipos de reatores (*batch*, coluna de enchimento, *RPA*), bem como o efeito das principais condições operatórias.

No terceiro capítulo são apresentados os materiais, reagentes e métodos utilizados para a realização dos ensaios realizados, bem como os equipamentos que permitiram analisar e obter os dados necessários para a realização do trabalho.

No quarto capítulo encontram-se os principais resultados obtidos e a sua análise e discussão.

No término desta tese, no quinto capítulo, foi realizada uma apreciação global de todo o projeto, realçadas as principais conclusões, bem como uma breve sugestão de trabalhos futuros que possam vir a ser realizados.

2. Estado da arte

Nesta secção irão ser apresentados estudos já publicados sobre o reagente de Fenton, dando especial ênfase aos avanços nas reações de Fenton heterogéneo e ao uso de RPAs neste processo de oxidação avançada.

2.1. Fenton homogéneo

O reagente de Fenton tem-se mostrado como um excelente método para tratamento de águas residuais coradas, sendo uma alternativa viável aos processos já implementados. A possível redução da toxicidade do efluente durante o seu tratamento foi demonstrada anteriormente (Gomes, 2009).

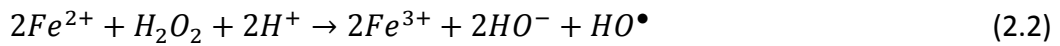
A oxidação química com reagente de Fenton é um processo de elevada eficiência quando otimizadas e controladas determinadas variáveis; entre elas, as mais importantes são a temperatura, o pH, a concentração de peróxido de hidrogénio e a concentração de catalisador, para um determinado nível de carga orgânica.

O aumento da temperatura conduz ao aumento da velocidade da reação, pois esta obedece à lei de Arrhenius, descrita na equação 2.1:

$$k = k_0 \frac{E_0}{RT} \quad (2.1)$$

em que k é a constante cinética, k_0 o fator pré exponencial, R é a constante dos gases ideais, E_0 é a energia de ativação e T a temperatura absoluta. Assim, a reação tem uma constante k tanto maior quanto mais elevada for temperatura. Porém, temperaturas demasiadamente altas (acima de 50 °C) podem promover a decomposição térmica do peróxido de hidrogénio em oxigénio e água (equação 1.5), o que é de todo inconveniente pois não se formam os radicais hidroxilo (Ramirez *et al.*, 2007).

O pH é outro parâmetro com influência significativa na reação de Fenton, sendo o valor mais favorável compreendido entre 2 e 4, valores explicados pela equação 2.2, uma expressão simplificada da reação de Fenton:



Esta equação, sugerida por Walling (Walling, 1975), demonstra a necessidade da presença de iões H^+ na decomposição química do peróxido de hidrogénio para se obter uma elevada produção de radicais hidroxilo. Para valores maiores que 4, a rápida decomposição do peróxido de hidrogénio, a precipitação do Fe^{3+} e a consequente incapacidade de regeneração do Fe^{2+} tornam a reação inviável; para valores de $pH < 2$, a formação de $H_3O_2^+$ através do consumo de peróxido de hidrogénio, comprometem a eficácia do processo (Walling, 1975).

Habitualmente, na reação de Fenton, a quantidade de peróxido de hidrogénio fornecida não é a estequiométrica, pois ocorrem reações paralelas (como por exemplo a equação 1.4). Devido a esse fenómeno, é frequentemente adicionada uma quantidade superior de reagente (Rache *et al.*, 2013). Contudo, concentrações demasiado elevadas de peróxido de hidrogénio podem, para além de representarem um elevado custo em reagentes, levar a reações de *scavenging*, (equação 1.4), e dado que o radical HO_2^\bullet apresenta um menor potencial de oxidação, é de todo interesse evitar a sua formação (Rodrigues *et al.*, 2013).

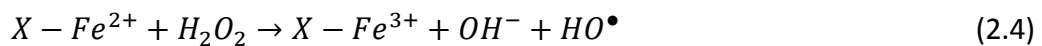
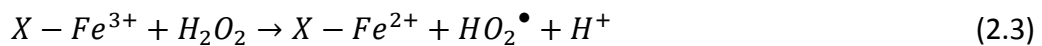
O ferro atua como catalisador, ao ativar as moléculas de H_2O_2 , dando origem aos radicais hidroxilo que vão atacar e degradar a matéria orgânica. O aumento da quantidade de iões ferroso é, numa primeira fase, expectável que aumente a taxa de oxidação da matéria orgânica, ao aumentar a produção de radicais hidroxilo. Porém, elevadas concentrações de ferro podem promover o *scavenging* dos radicais hidroxilo, ao potenciar a reação descrita pela equação 1.2 (Rodrigues *et al.*, 2013).

Dependendo do destino final do efluente tratado, o tratamento pelo processo de Fenton pode constituir uma etapa prévia ou final de um tratamento convencional, ou até mesmo um único tratamento (Franco, 2008). A simplicidade e facilidade de aplicação, os baixos custos e o facto de ocorrer à pressão atmosférica e a temperatura pouco elevada, condições geralmente observáveis em efluentes industriais corados, faz do processo de Fenton um dos mais promissores para o tratamento de efluentes industriais e têxteis em particular (Rache *et al.*, 2013).

2.2. Fenton heterogéneo

Apesar da sua comprovada eficácia, o processo Fenton homogéneo apresenta algumas desvantagens, nomeadamente a necessidade de uma elevada quantidade de iões de ferro (cerca de 50 - 80 partes por milhão - ppm) em solução. Esta quantidade é substancialmente mais elevada do que o valor permitido pelas normas comunitárias para descarga de efluentes no meio ambiente (2 ppm), pelo que a sua remoção é imperativa. Porém, esta remoção implica a inclusão de mais uma fase no processo de tratamento, tornando-o assim mais caro e complexo (Duarte, 2013). Para minimizar as desvantagens enumeradas, foram estudadas formas de fixar os iões de ferro a uma matriz sólida porosa, como por exemplo um zeólito, uma argila ou um carvão, obtendo-se assim um processo heterogéneo (Franco, 2008).

Os princípios da reação do Fenton heterogéneo são os mesmos que a do Fenton homogéneo, porém, devido à existência de fenómenos de adsorção, para além da catálise, o processo torna-se mais complexo, existindo alguma falta de consenso quanto ao início do mesmo. Alguns autores defendem que o passo inicial é a adsorção do peróxido de hidrogénio nos poros da matriz, formando assim os radicais HO_2^\bullet (Dantas *et al.*, 2006) Contudo, a possibilidade da adsorção dos compostos orgânicos se dar em primeiro lugar também tem os seus defensores (Feng *et al.*, 2003). Porém, a opinião é consensual quanto às reações envolvidas:



onde o X representa a superfície do catalisador, e a reação 2.3 descreve a redução do Fe^{3+} , obtendo-se radicais HO_2^\bullet , menos oxidativos que os HO^\bullet , e de seguida o Fe^{3+} resultante é responsável pela produção dos radicais hidroxilo, descritos na equação 2.4 (Duarte, 2013; Franco, 2008).

Ramirez *et al.* (2007) estudaram a degradação do corante Orange II (OII), com uma concentração de 0,1 mM, recorrendo a dois catalisadores: um carvão ativado e um

aerogel de carvão ativado, ambos contendo ferro. A temperatura dos ensaios foi variada entre os 10 e os 70 °C, empregou-se uma carga de catalisador que variou entre 150 e 300 mg/L em reator fechado, a gama de concentrações de peróxido de hidrogénio situou-se entre 3 e 48 mM e o pH dos ensaios foi estabelecido entre os 2 e 4. Ao fim de 4 horas foi alcançada uma descoloração quase total, assim como uma degradação do TOC de 90% para uma temperatura de 70° C, uma concentração de H₂O₂ de 6 mM, pH = 3 e uma quantidade de catalisador de 200 mg/L (Ramirez *et al.*, 2007).

É de notar que a esmagadora maioria dos trabalhos que se encontram na literatura faz uso de reatores fechados (ou *batch*), o que traz desvantagens de aplicabilidade industrial, pois funcionam de forma descontínua, existindo elevados tempos mortos de transição entre ciclos de funcionamento.

No campo dos reatores contínuos de enchimento (*packed-bed*), os trabalhos de Mesquita (2011) e Duarte & Madeira (2013) provaram a capacidade do carvão ativado atuar como catalisador heterogéneo do reagente de Fenton, alcançando uma remoção de 97% da cor e 74% do TOC, de um efluente contendo 0,01 mM de corante azul ciano. A temperatura de 50° C, o pH = 2,5, a concentração de H₂O₂ de 30 mM à entrada e uma razão W_{cat}/Q (W/Q) de 3,3 g.min/mL foram as condições que permitiram alcançar aquele desempenho. O ferro lixiviado situou-se nos 0,36% da massa de ferro total presente inicialmente na coluna (Duarte *et al.*, 2013; Mesquita, 2011).

Duarte & Madeira (2010) provaram a aplicabilidade do reagente de Fenton heterogéneo na degradação do corante OII presente num efluente com recurso a zeólitos como catalisadores. Efetuaram também uma análise paramétrica analisando os efeitos de alguns parâmetros com influência na reação, tal como a temperatura, a concentração dos reagentes, etc. Utilizando-se uma concentração de catalisador de 200 mg/L e uma concentração inicial de H₂O₂ de 6 mM, obteve-se uma elevada descoloração (acima de 90%), degradação do TOC na ordem dos 25% a uma temperatura de 50° C e um pH = 3. Ficou provada a influência do diâmetro das partículas do catalisador na degradação do corante, obtendo-se melhores resultados quanto menores estas forem. A concentração de ferro lixiviado no efluente foi medida, mantendo-se abaixo dos limites comunitários (2 ppm). Esta configuração, apesar dos bons resultados alcançados, foi caracterizada por uma grande formação de bolhas de ar, que podem advir da

decomposição do H_2O_2 e/ou da mineralização da matéria orgânica (CO_2) (Duarte & Madeira, 2010).

2.3. Reatores contínuos perfeitamente agitados (RPA)

Os RPA são um tipo de reatores ideais, amplamente utilizados na indústria química e biológica, onde está assumida uma agitação perfeita. Isto significa que, à saída do RPA, a composição do efluente é igual à composição da mistura dentro do reator. Quando tal concentração não varia no tempo, pode-se falar então que o reator atingiu o estado estacionário (Schmidt, 1998).

Desta forma, as concentrações das correntes de entrada e saída podem ser relacionadas da seguinte forma (equação 2.5):

$$F_{in} = F_{out} + (-r_{out})V_{react} \quad (2.5)$$

onde F_{in} e F_{out} representam, respetivamente, o caudal molar do reagente à entrada e saída do reator, enquanto que r_{out} é a velocidade de consumo dentro do reator, e V_{react} é o volume do reator (Schmidt, 1998; Franco, 2008). Esta equação é válida para sistemas homogéneos, sendo V_{react} substituído pela massa de catalisador usado no caso de sistemas heterogéneos. Esta configuração espera-se que consiga evitar os problemas obtidos no reator de enchimento em coluna, nomeadamente a acumulação de bolhas de ar no leito que dificultam a transferência de massa.

Recentemente, foi investigada a aplicabilidade do Fenton homogéneo num RPA, efetuando um estudo paramétrico detalhado, obtendo-se uma degradação do corante que atingiu os 95%, provando que o conceito de aplicação do Fenton homogéneo a um RPA é plausível. (Franco, 2008).

O tratamento industrial em descontínuo (reator fechado) de efluentes, utilizando o reagente de Fenton homogéneo, implica uma posterior separação do ferro em solução, apresentando-se como uma alternativa demorada e com pouco futuro, visto serem necessários tratamentos secundários do efluente. A aplicação do processo de

tratamento heterogéneo num RPA apresenta-se como uma alternativa viável, permitindo operar em contínuo e sem as desvantagens que o reagente homogéneo possui, apresentadas anteriormente, sendo este o tema de estudo da presente dissertação. Pretende-se assim avaliar a influência de alguns parâmetros na degradação de um corante, através da medição a quantidade de cor e de TOC no efluente tratado, bem como a quantidade de ferro presente no mesmo, comparando-a com as normas comunitárias.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Corante

O corante modelo deste estudo foi a Tropaeolina 000 N^o2 (Fluka, P.A.), ou Laranja ácido 7, sendo também denominado Orange II (OII) (ver Anexo A). A sua fórmula química é C₁₆H₁₁N₂NaO₄S, apresenta uma massa molar de 350,33 g/mol. Podemos observar, na Figura 3.1, uma representação da estrutura de uma molécula deste composto (Stylidi *et al.*, 2003). Cada molécula apresenta as seguintes dimensões 0,73 x 1,36 x 0,23 nm (Hsiu-Mei *et al.*, 2009).

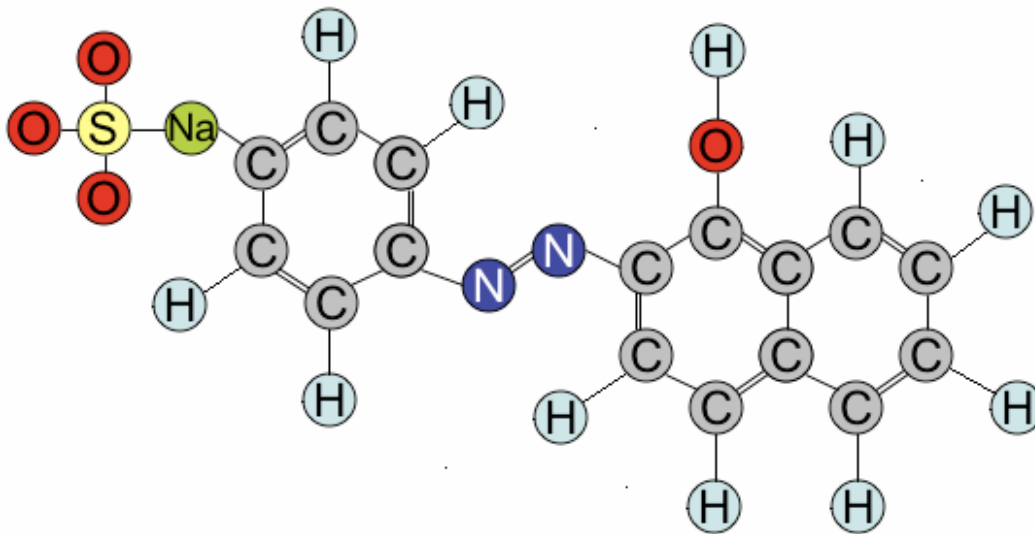


Figura 3. - Estrutura do corante O II (Riaz *et al.*, 2012).

O OII é um corante monoazóico, ácido, resistente à degradação pela luz solar, à ação oxidativa do oxigênio e à ação dos ácidos e bases mais comuns. (Xiong *et al.*, 2001). É um dos corantes mais utilizados pela indústria têxtil, alimentar, cosmética, etc. É também dos mais estudados, existindo bastante literatura acerca do mesmo no que toca à sua degradação, sobretudo pelo reagente de Fenton (Franco, 2008; Duarte, 2013). A sua degradação sob luz solar foi estudada por Stylidi *et al.* (2003), obtendo-se cerca de 22 subprodutos, sendo que os de menor peso molecular identificados foram os ácidos oxálicos, acético e fórmico (Stylidi *et al.*, 2003).

3.1.2. Catalisador

O catalisador selecionado para este trabalho foi um zeólito, de nome comercial Alsi-Penta Fe/ZSM-5 (ref. FE-SH-27), que já se encontrava no laboratório sob a forma de pellets, visto ter sido utilizado em trabalhos anteriores (Duarte & Madeira, 2010).

Segundo as análises de espectrometria de emissão atómica por plasma acoplado (ICS), e de espectroscopia de fotoeletrões excitados por raios X (XPS), determinou-se que este zeólito possui uma quantidade de ferro de 4,8% p/p presente sobretudo na forma Fe^{3+} devido à presença de espécies Fe_2O_3 , e uma razão Si/Al de 10,35 (molar) (Duarte & Madeira, 2010).

A sua estrutura apresenta sobretudo microporos, possuindo também alguns mesoporos. A área superficial obtida através da equação de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}) é de $265 \text{ m}^2/\text{g}$. Fotos tiradas ao catalisador mostram zonas brilhantes que contem ferro, vindo-se a confirmar este facto graças ao microscópio eletrónico de varrimento (SEM), com recurso a microanálises de raio X, conforme se pode observar na Figura 3.2 (Duarte & Madeira, 2010).

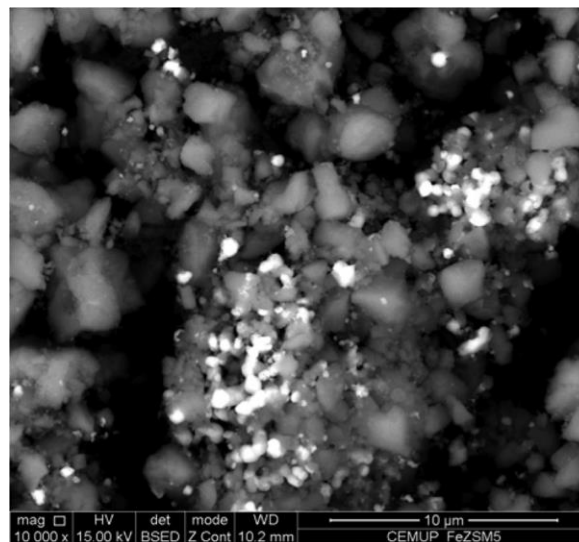


Figura 3.- Fotografia SEM do catalisador Fe/ZSM-5 (Adaptado de Duarte & Madeira, 2010).

A escolha deste catalisador foi influenciada pela elevada disponibilidade no laboratório deste reagente sob forma de pellets ($d_p > 3 \text{ mm}$), bem como da sua comprovada eficácia em trabalhos anteriores (Duarte & Madeira, 2010). Os pellets

foram triturados num almofariz com recurso a um pilão, de forma a se obter partículas de menor dimensão, e dessa forma aumentar a eficácia catalítica das mesmas. De seguida peneirou-se o material triturado, selecionando duas categorias de partículas: as primeiras com um diâmetro compreendido entre 0,25 a 0,60 mm (d_{p1}), e a segunda de 0,60 a 0,80 mm (d_{p2}).

3.2. Instalação experimental do RPA

As experiências foram realizadas num reator de acrílico encamisado com 0,92 L de capacidade, acoplado a um banho termostático Huber Polystat CC1, de forma a ajustar a temperatura da reação no seu interior. À entrada do reator a solução de OII apresentava uma concentração de 0,1 mM. O reator estava equipado com um agitador magnético VWR VS-C7 que permitia manter um elevado grau de agitação (2000 rpm), bem como um medidor de pH (WTW - Inolab pH 730) equipado com um elétrodo do pH e temperatura (WTW-SenTix 81), por forma a se fazer uma monitorização contínua destes parâmetros. Os reagentes estavam imersos num banho Huber Polystat CC2 e eram bombeados para o reator com recurso a uma bomba peristáltica Gilson M312, com ajuste de velocidade de rotação, através de duas correntes: uma contendo a solução de H_2O_2 ajustada ao pH do ensaio, a outra contendo a solução de OII, igualmente ajustada ao pH pretendido. Para este ajuste de pH recorreu-se a uma solução 1 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4). A solução de OII utilizada continha uma concentração de 0,2 mM, preparada a partir de uma solução-mãe de 4 mM. Estas correntes juntavam-se ao serem bombeadas e posteriormente introduzidas no reator. Foram tidos em conta os efeitos de diluição de 1:2 relativos à junção das correntes, e o caudal de cada uma delas foi constantemente controlado através da verificação dos níveis nos dois frascos, pelo que a concentração dos dois reagentes à entrada era conhecida (0,1 mM de OII). O catalisador foi triturado em dois diâmetros de partículas distinto ($0,25 \text{ mm} < d_{p1} < 0,60 \text{ mm}$; $0,60 \text{ mm} < d_{p2} < 0,80 \text{ mm}$). De seguida foi pesado e colocado dentro de um saco de papel de chá (previamente esvaziado e limpo do seu conteúdo). O efluente tratado após sair pelo topo do reator foi conduzido ao espectrofotómetro Helios Gamma modelo 9423 UVG 1002E, que estava configurado para ler a um $\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ nm}$, comprimento de onda máximo característico deste corante. Foi utilizada uma célula de fluxo contínuo,

sendo posteriormente o efluente recolhido para análises posteriores de TOC e conteúdo em ferro. A estas amostras foi adicionado sulfito de sódio para parar a reação, consumindo todo o peróxido de hidrogénio remanescente. A absorvância do efluente tratado foi medida com uma frequência de 20 s^{-1} com recurso a um computador equipado com o LabView 12.0, da National Instruments, através de um programa especialmente concebido para o efeito. Frequentemente, eram efetuadas medições ao caudal de saída do reator, para confirmar a sua estabilidade, recorrendo a uma proveta e um cronómetro.

Na Figura 3.3 pode-se observar um esquema da instalação utilizada neste trabalho, e na Figura 3.4 podemos observar uma fotografia do RPA em funcionamento e o saco de chá, utilizado para suspender o catalisador no decorrer dos ensaios.

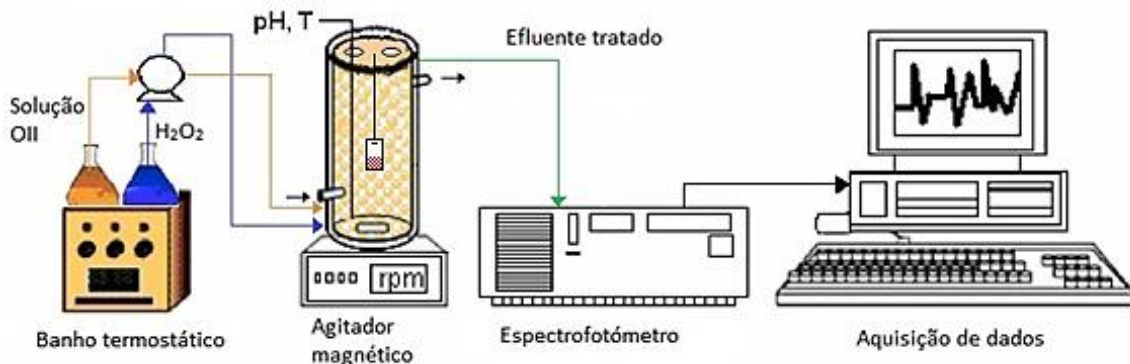


Figura 3. - Esquema da instalação utilizada nos ensaios RPA com o Fenton heterogéneo (adaptado de Franco, 2008).

Foi realizado um estudo paramétrico detalhado, com o objetivo de analisar o efeito de condições operatórias relevantes, tais como a temperatura, a concentração de H₂O₂ na alimentação, o pH das soluções, o tempo de contacto (W/Q), o diâmetro das partículas (d_p) e o tempo de residência (t_{resid}) dentro do reator. A estabilidade do catalisador foi também testada com uma série de cinco ensaios consecutivos. Os ensaios foram realizados em duplicado, de forma a comprovar os resultados.

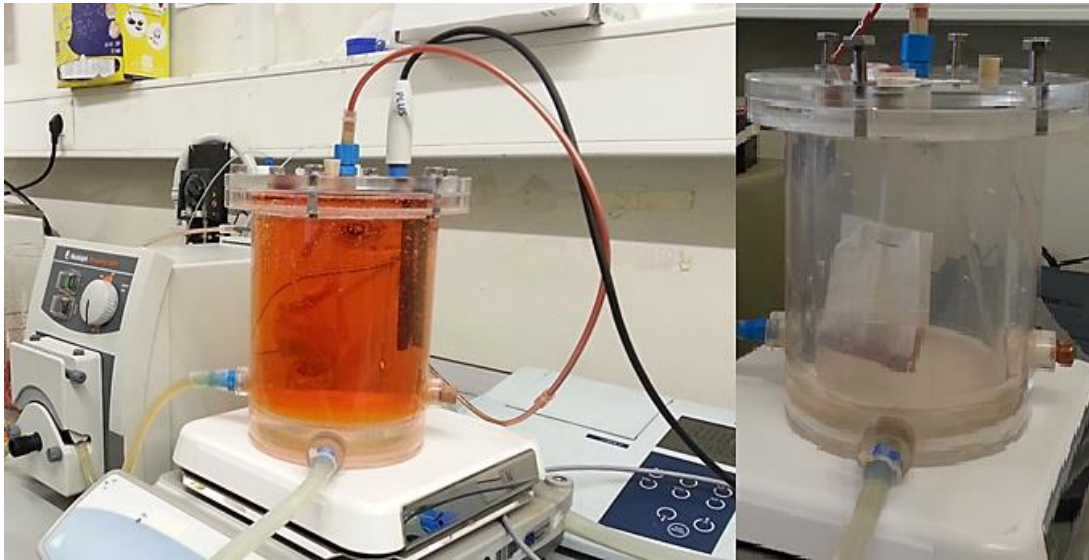


Figura 3. - Fotografia do RPA em funcionamento (à esquerda) e do RPA em vazio, com o catalisador suspenso acima do agitador (à direita).

O desempenho do processo foi avaliado com recurso a três técnicas analíticas – espectrofotometria UV-Vis, análise ao TOC e análise de absorção atômica – que serão brevemente descritas na secção seguinte. Estas técnicas permitiram quantificar a descoloração, a mineralização atingida e o grau de lixiviação do ferro do catalisador, respetivamente.

3.3. Técnicas Analíticas

3.3.1. Espectrofotometria UV-Vis

A espectrofotometria UV-Vis foi utilizada para determinar a concentração do OII. Esta técnica assenta nas interações entre a radiação incidente e os compostos onde essa radiação incide, que são sobretudo fenómenos de absorção e transmissão. Quando a radiação incidente tem uma energia que é igual à diferença entre dois níveis energéticos das moléculas do composto, esta energia é transferida para as ditas moléculas, ocorrendo a absorção da radiação, que é característica de cada uma das substâncias. Isto significa que cada composto apresenta o seu próprio espectro de absorção (intensidade da radiação absorvida vs. comprimento de onda da radiação), que permite a sua identificação e também quantificar a presença do mesmo numa solução. Esta

determinação é feita medindo a absorção de radiação por uma dada solução (*Abs*). A base deste procedimento é a lei de Lambert-Beer: a absorção de uma substância é diretamente proporcional ao comprimento do feixe ótico (*b*) e à sua concentração (*C*), relacionadas na equação 3.1 (Marti, 1985; Atkins & Paula, 2006).

$$Abs = abC \quad (3.1)$$

em que *a* é uma constante denominada absorvidade molar, quando *C* vem expresso em mol/L. Dessa forma, traçando um gráfico *Abs vs. C.*, o resultado é uma curva de calibração, a partir da qual é possível determinar a concentração do composto numa solução.

De notar que apenas é possível aplicar este método para a gama de concentrações incluídas na reta de calibração. Este método apresenta algumas limitações, sobretudo em soluções com uma concentração elevada, onde a lei de Lambert-Beer deixa de apresentar linearidade (Faraldos & Goberna, 2008).

Durante os ensaios, o efluente tratado após sair pelo topo do reator foi conduzido ao espectrofotómetro Helios Gamma modelo 9423 UVG 1002E, com recurso a uma célula de quartzo de fluxo contínuo, no comprimento de onda de 486 nm, que corresponde ao comprimento de onda de máxima absorção do OII, conforme se pode observar na Figura 3.5. Este comprimento de onda é também caracterizado por não existirem interferências de outros subprodutos originados pela reação de oxidação do OII (Ramirez *et al.*, 2007). Contudo, a espectrofotometria UV-Vis não se revela eficaz para monitorizar o avanço da reação, pois não consegue detetar subespécies intermédias que não apresentem o grupo cromóforo. Assim, se a oxidação do corante não for completa até ao CO₂, os compostos intermédios permanecem na solução e não são detetados por esta técnica. Dessa forma é necessário recorrer a outro método, como a análise ao carbono orgânico total (TOC) para avaliar o grau de mineralização do composto original.

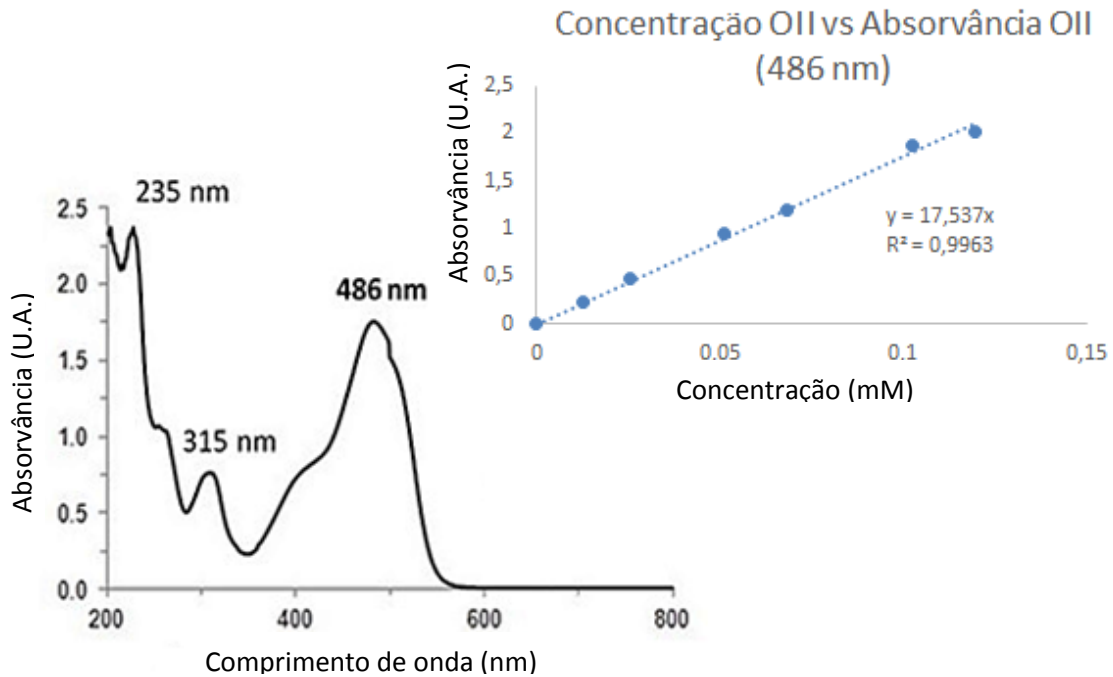


Figura 3. - Espectro UV-Vis de uma solução de OII e a correspondente curva de calibração.

3.3.2. Análises ao carbono orgânico total (TOC)

A análise ao carbono orgânico total (TOC) apresenta-se como uma maneira fácil e rápida de determinar o grau de mineralização dos compostos orgânicos presentes num efluente, e é um método complementar da espectrofotometria UV-Vis na avaliação da extensão da reação de degradação do OII.

Por forma a efetuar as análises de TOC, foram retiradas amostras no final de cada ensaio realizado, após atingido o estado de equilíbrio. De forma a garantir a paragem da reação, adicionou-se sulfito de sódio em excesso às amostras, pois este composto consome instantaneamente todo o peróxido de hidrogénio residual. As amostras foram colocadas no frigorífico até ao momento da análise, realizada num aparelho Shimadzu 5000A, modelo TOC 5000 CE, equipado com um injetor automático.

Resumidamente, após aspirar a amostra, este aparelho quantifica o carbono total (TC) e o carbono inorgânico (IC) – carbonatos, bicarbonatos e CO_2 dissolvido – presentes na amostra. O TOC é determinado pela diferença entre o TC e o IC, que corresponde aos átomos de carbono unidos por ligações covalentes a moléculas orgânicas. Os valores

medidos foram resultado da média de pelo menos duas medições, e apenas os valores com um CV (coeficiente de variação) <5% foram validados.

3.3.3. Espectrofotometria de absorção atômica (AAS)

Quando se realizam experiências em meio heterogéneo, é importante monitorizar a quantidade de catalisador (ferro) que se perde do suporte. A espectrofotometria de absorção atômica (AAS) (Figura 3.6) foi a técnica utilizada neste trabalho para quantificar este fenómeno, ao determinar a concentração de ferro (utilizando um espectrofotómetro modelo UNICAM 939/959) das amostras retiradas ao longo das experiências. A quantificação da lixiviação do ferro é um fenómeno com bastante relevância nestas experiências, não só para comprovar que os valores da concentração do ferro se encontram abaixo dos limites presentes na legislação (2 ppm), mas também para permitir avaliar a estabilidade e reutilização do catalisador (Decreto-lei nº 236/98, 1998).

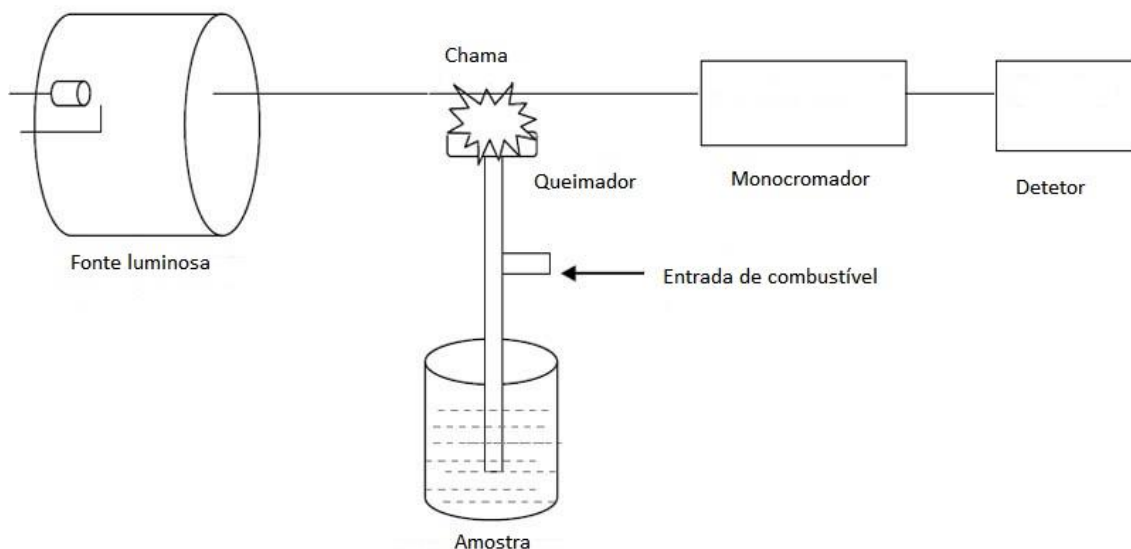


Figura 3. - Esquema da AAS (adaptado de Educational In, 2014).

Para se proceder às análises do ferro lixiviado no efluente tratado, a amostra foi aspirada e exposta a uma chama cuja temperatura oscila entre os 2000 e os 3000 K. O espectrofotómetro está equipado com uma fonte luminosa direcionada para a chama, e a radiação que atravessa a chama no momento em que a amostra é vaporizada é absorvida de forma seletiva, sendo depois medida a variação de intensidade luminosa

pelo detetor, causada pela absorção de radiação por parte do composto, e posteriormente convertida em concentração, segundo a lei de Lambert-Beer, descrita anteriormente (ver Figura 3.5). Assim, com recurso a uma curva de calibração (absorção vs. Concentração) é possível determinar a quantidade de ferro presente em cada amostra. Neste trabalho, mediu-se a absorção para cada amostra três vezes, sendo contabilizada a média de todas as medições, e o resultado apenas era validado quando o CV dos valores fosse <2%.

4. Resultados e discussão técnica

4.1. Estabilidade do catalisador

A perda de atividade do catalisador no sistema utilizado poderia ocorrer devido a diferentes fenómenos, como a lixiviação do ferro, bloqueio dos poros, etc. Como o número de ensaios e a alteração das condições experimentais implicavam a paragem e reinício do funcionamento do reator, foram realizados cinco ensaios consecutivos nas mesmas condições operatórias ($\text{pH} = 3$, d_{p2} , $T = 50^\circ \text{C}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6 \text{ mM}$, $W/Q = 60 \text{ mg.min/mL}$ e $t_{\text{resid}} = 30 \text{ min}$), que estão representados na Figura 4.1. Em todos os ensaios realizados, a concentração de OII à entrada do reator (C_0) foi de $0,1 \text{ mM}$. Obteve-se uma variação máxima, entre os vários ensaios, de 6% nos valores de descoloração e de 3% na remoção do TOC, em estado estacionário (Figura 4.2).

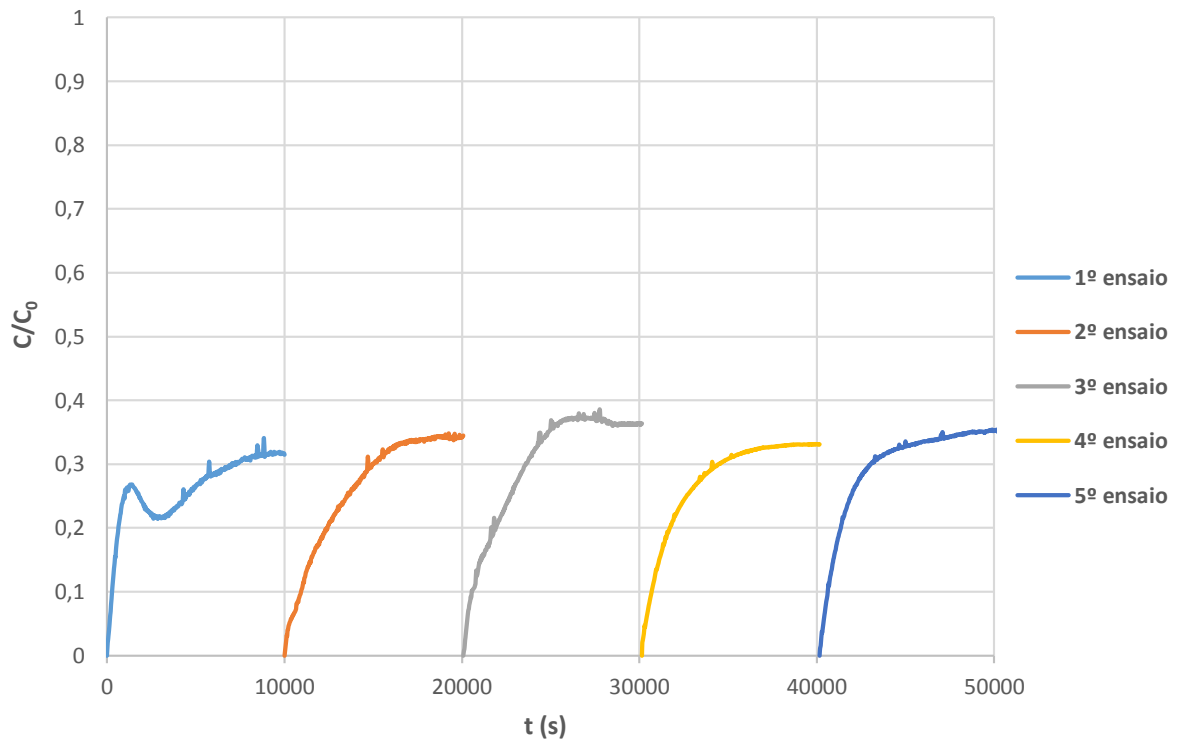


Figura 4.1 - Concentração adimensional do corante à saída do reator vs. tempo nos cinco ensaios consecutivos do Fenton heterogéneo num RPA ($\text{pH} = 3$, $T = 50^\circ \text{C}$, d_{p2} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6 \text{ mM}$, $W/Q = 60 \text{ mg.min/mL}$ e $t_{\text{resid}} = 30 \text{ min}$).

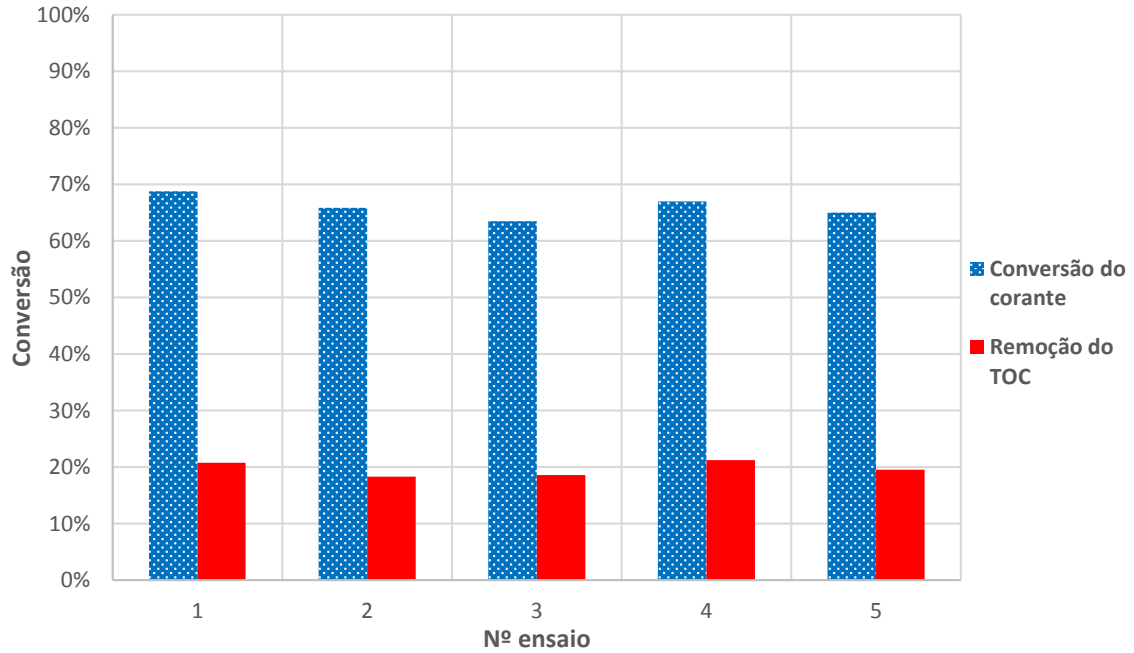


Figura 4.2 – Descoloração e remoção do TOC em estado estacionário nos ensaios de estabilidade ($\text{pH} = 3$, d_{p2} , $T = 50$ °C, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6$ mM, $W/Q = 60$ mg.min/mL e $t_{\text{resid}} = 30$ min).

Quando aos valores de ferro lixiviado, obtiveram-se resultados estáveis e bastante abaixo dos limites legais (2 ppm), conforme se pode observar na Figura 4.3. Os resultados obtidos e apresentados nesta secção permitem concluir que o catalisador é estável, e os ensaios reproduzíveis.

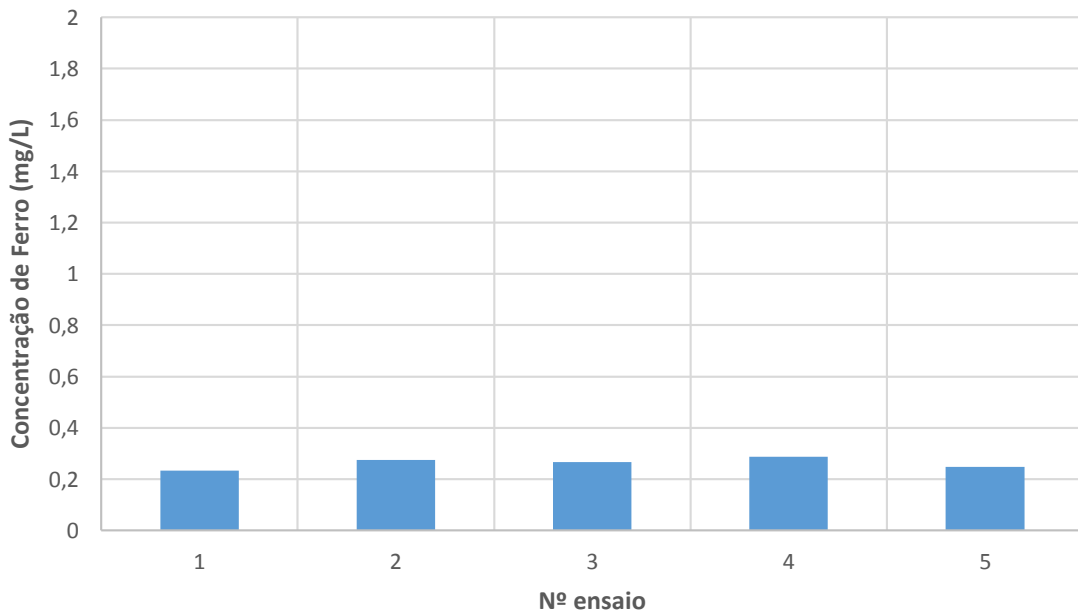


Figura 4.3 - Concentração de ferro nas amostras de efluente dos ensaios da estabilidade ($\text{pH} = 3$, d_{p2} , $T = 50$ °C, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6$ mM, $W/Q = 60$ mg.min/mL e $t_{\text{resid}} = 30$ min).

4.2. Otimização da dose de H_2O_2 na alimentação do RPA

Para mineralizar (i.e., oxidar até CO_2) 0,1 mole de OII, são necessárias 4,2 moles de H_2O_2 ($0,1 C_{16}H_{11}N_2NaO_4S + 4,2 H_2O_2 \rightarrow 1,6 CO_2 + 4,6 H_2O + 0,2 HNO_3 + 0,1 NaHSO_4$) (Feng *et al.*, 2006). Como o peróxido de hidrogénio também é consumido em reações paralelas que não produzem radicais hidroxilo (equações 1.3, 1.4 e 1.5), a dosagem utilizada é, geralmente, superior à estequiométrica. Assim, para uma solução de 0,1 mM de OII à entrada do reator, empregaram-se concentrações de peróxido de hidrogénio que variaram entre 1,75 – 20 mM (razão de 0,41 – 4,76 vs dose estequiométrica). Na Figura 4.4 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios, em termos de concentração de corante à saída do reator em função do tempo. As remoções de cor e TOC em estado estacionário para cada ensaio estão representadas na Figura 4.5.

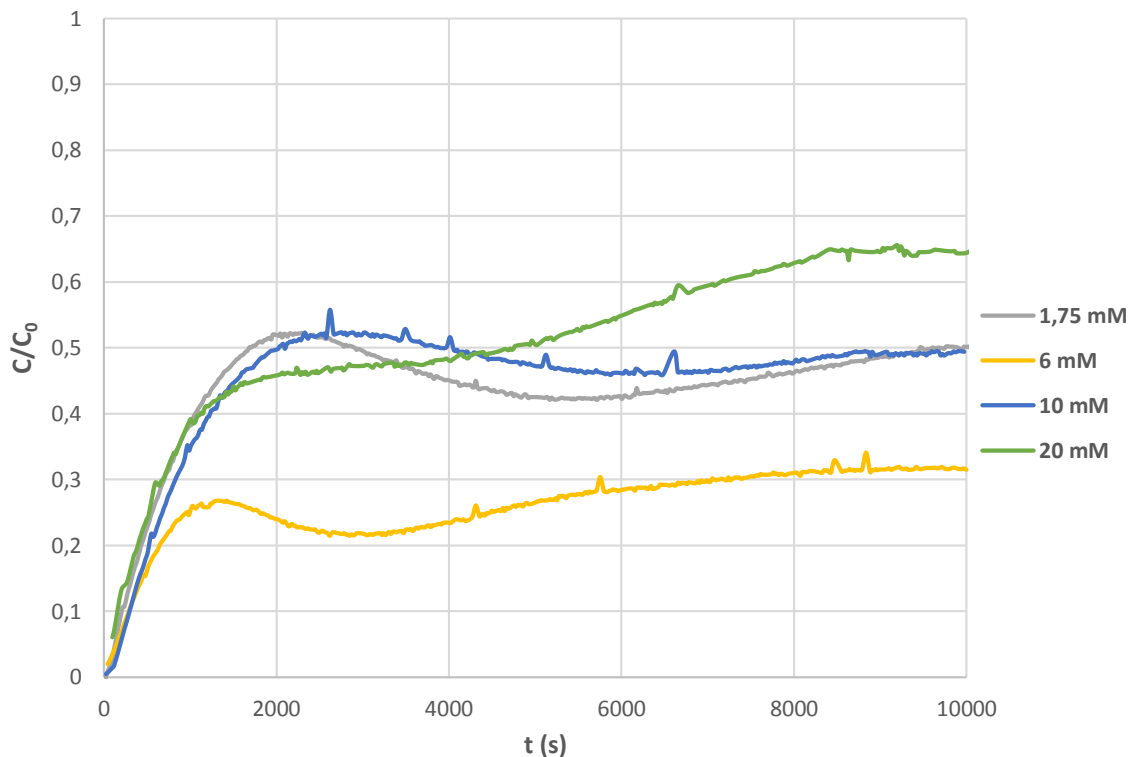


Figura 4.4 - Concentração adimensional de corante à saída do reator vs. tempo nos ensaios de otimização da quantidade de H_2O_2 (pH = 3, d_{p2} , T = 50 °C, W/Q = 60 mg.min/mL e t_{resid} = 30 min).

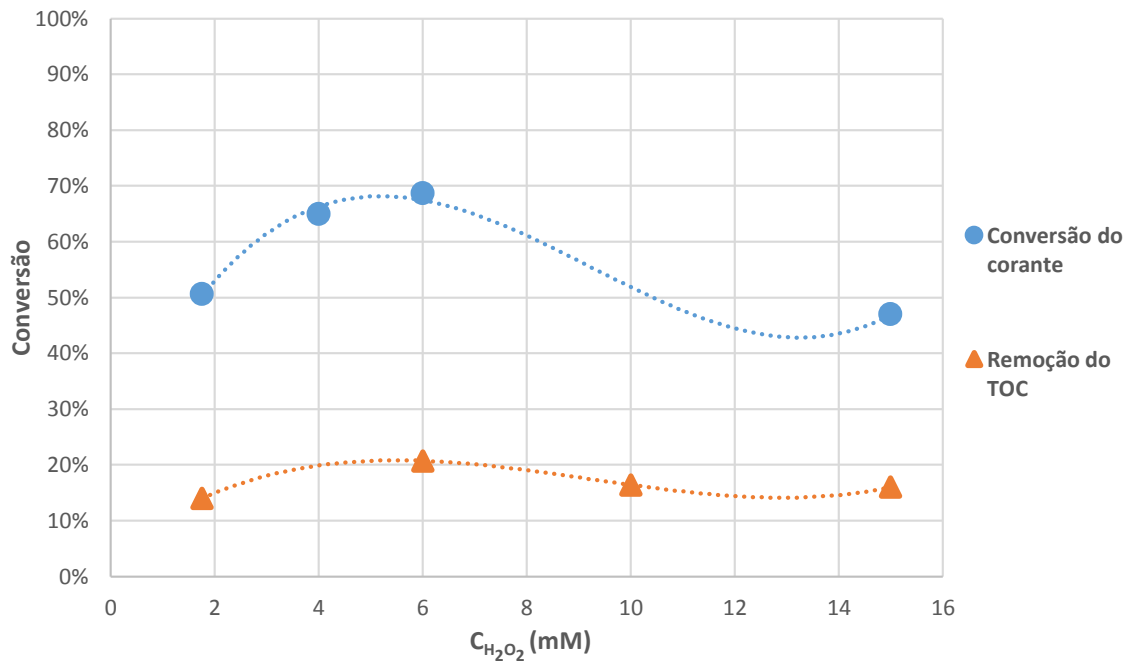


Figura 4.5 - Descoloração e remoção do TOC em estado estacionário nos ensaios de otimização da quantidade de H_2O_2 ($pH = 3$, d_{p2} , $T = 50$ °C, $W/Q = 60$ mg.min/mL e $t_{resid} = 30$ min).

O resultado mais favorável para ambos os parâmetros ocorreu com uma razão de 1,42 da dose estequiométrica (6 mM), alcançando-se 69% de remoção de cor e uma remoção de TOC de 21%. Para uma concentração de oxidante abaixo da estequiométrica, era expectável que a descoloração fosse inferior, o que realmente se comprovou, enquanto para concentrações bastante superiores à dose estequiométrica (10 mM – 20 mM), o excesso de oxidante é consumido em reações de *scavenging* – como as da equação 1.4 – levando a um decréscimo da eficiência do processo. De facto, o radical formado (HO_2^\bullet) possui um potencial de oxidação inferior ao radical hidroxilo, o que explica essa redução da conversão. De realçar que para elevadas concentrações de H_2O_2 , a degradação de TOC não pareceu ser afetada da mesma forma que a descoloração. Estes resultados estão em concordância com a literatura encontrada sobre o tema (Duarte F. M., 2013; Santos *et al.*, 2011).

A quantidade de ferro lixiviado no efluente tratado manteve-se dentro dos limites legais, conforme se pode observar na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Ferro lixiviado e presente no efluente durante os ensaios para otimização da concentração de H₂O₂.

C _{H₂O₂} (mM)	C _{Ferro} (mg/L)	% Ferro lixiviado (do total inicial)
2	0,191	1,32
6	0,234	1,62
10	0,160	1,11
20	0,056	0,388

A respeito da lixiviação do ferro, não se verificou nenhuma relação entre os níveis de ferro lixiviado e a concentração de H₂O₂. Os níveis variaram entre 0,056 – 0,234 mg/L de ferro.

4.3. Efeito do tempo de residência

Foram realizadas experiências para verificar se existia alguma influência do tempo de residência na redução da cor e do TOC. De facto, em sistemas homogéneos este parâmetro tem uma influência direta na eficácia da reação (Franco, 2008). Porém, numa reação heterogénea tal não deve ocorrer, desde que se mantenha constante o tempo de contacto (W/Q).

O tempo de residência foi variado de 30 – 180 minutos, para uma mesma razão W/Q (60 mg.min/mL), ou seja, para um reator de volume fixo, variou-se o caudal de alimentação Q (o que afeta o tempo de residência), alterando-se no mesmo sentido a massa de catalisador W, de tal forma que o tempo de contacto (W/Q) se mantenha inalterado. Verificou-se no entanto que aumentando o tempo de residência, a descoloração e remoção do TOC alcançavam valores superiores (Figuras 4.6 e 4.7).

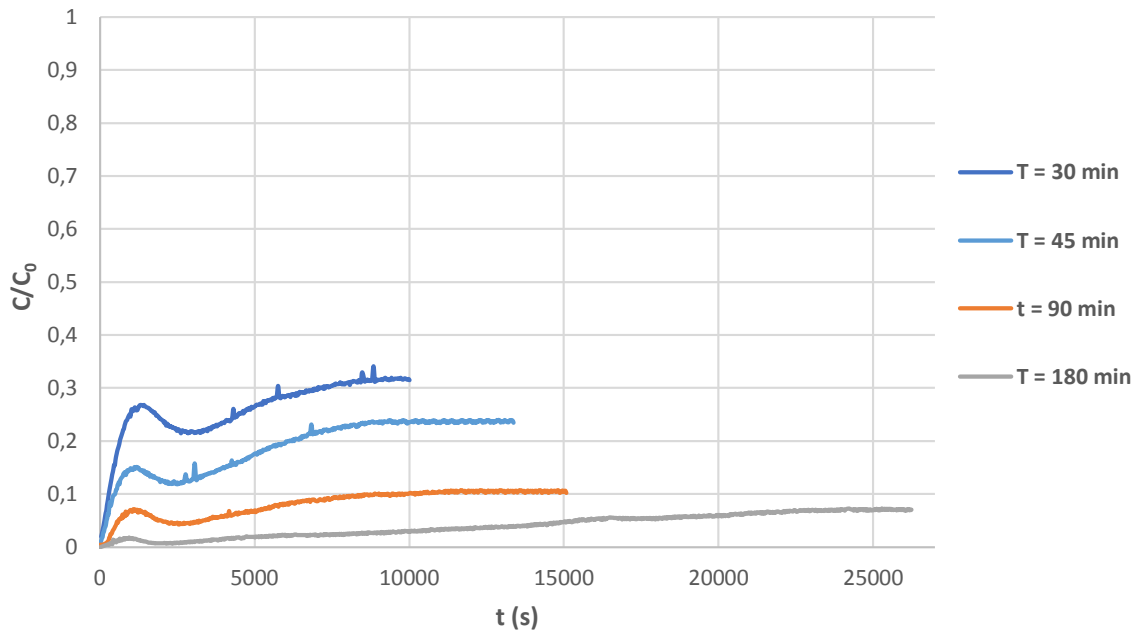


Figura 4.6 - Concentração adimensional de corante à saída do reator vs. tempo no estudo do efeito do tempo de residência ($\text{pH} = 3$, d_{p2} , $T = 50$ °C, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6$ mM, $W/Q = 60$ mg.min/mL).

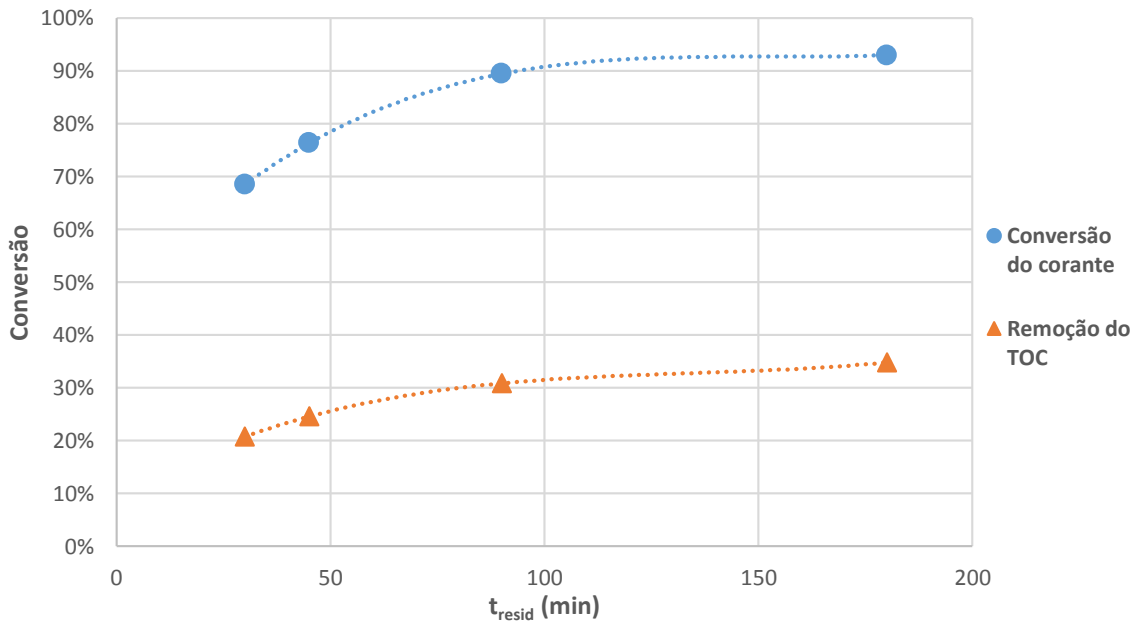


Figura 4.7 - Descoloração e remoção do TOC em estado estacionário nos ensaios de estudo do efeito do tempo de residência ($\text{pH} = 3$, d_{p2} , $T = 50$ °C, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6$ mM, $W/Q = 60$ mg.min/mL).

Conforme se verifica pela análise da Figura 4.7, para um tempo de residência de 180 min, a remoção do corante em estado estacionário é de 93% e o TOC removido é de 35%. Estes resultados, sendo contrários ao expectável no sistema em estudo, indicam

que existem outros fenómenos a ocorrer simultaneamente com o processo Fenton heterogéneo, antecipando uma possível contribuição do processo homogéneo devido ao ferro lixiviado. Este facto foi comprovado perante os resultados obtidos das análises ao ferro presente nas amostras do efluente tratado (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Ferro lixiviado após os ensaios de estudo do efeito do tempo de residência.

Tempo de Residência (min)	C _{Ferro} (mg/L)	% Ferro lixiviado (do total inicial)
30	0,234	1,62
45	0,295	1,81
90	0,411	1,37
180	0,598	1,72

É notório um aumento da concentração de ferro nas amostras, à medida que o tempo de residência aumenta. Este facto dá suporte à existência de processos homogéneos com influência significativa no processo de Fenton heterogéneo. Apesar da percentagem de ferro perdido ser semelhante em todos os ensaios, é visível que o aumento do tempo de residência conduz a concentrações de ferro dissolvido superiores, o que explica o aumento do grau oxidação observado (Figuras 6e 7). Mesmo para um tempo de residência longo ($t_{resid} = 180$ min), os valores de concentração do ferro no efluente (0,598 mg/L) situam-se abaixo do limite imposto pela legislação.

Porém, não será porventura viável operar um reator com um tempo de residência tão longo, devido à necessidade de um volume bastante elevado do reator, ou de um caudal de efluente a tratar muito menor, o que se traduz em maiores custos de instalação e de exploração. Os resultados obtidos no ensaio com $t_{resid} = 90$ min são bastante próximos dos resultados do melhor ensaio ($t_{resid} = 180$ min), pelo que este será posteriormente selecionado na secção de otimização.

4.4. Efeito da razão W/Q – tempo de contacto.

Também a razão W/Q foi estudada, efetuando-se para isso ensaios numa gama de 10 – 200 mg.min/mL. Este parâmetro teve como limitação máxima a quantidade de catalisador que se conseguiu colocar no suporte. Os resultados estão descritos na

Figura 4.8, e na Figura 4.9 apresentam-se os valores de remoção de corante e TOC em estado estacionário.

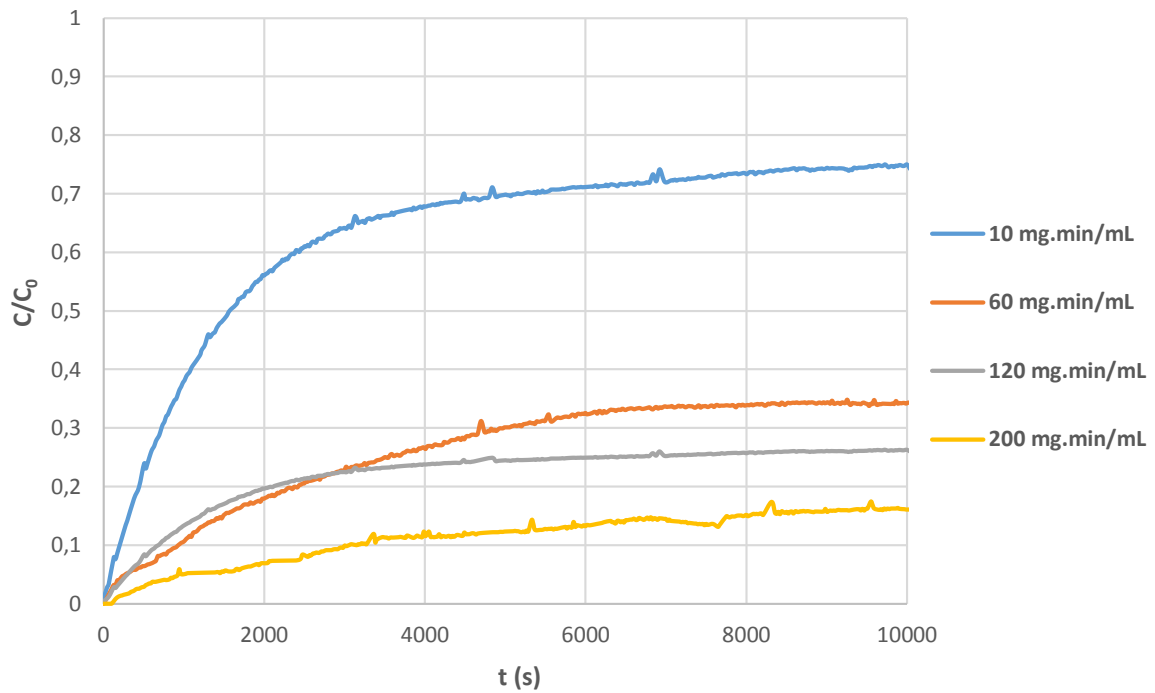


Figura 4.8 - Concentração adimensional de corante à saída do reator vs. tempo no estudo do efeito da razão W/Q (pH = 3, d_{p2} , $C_{H_2O_2} = 6$ mM, T = 50 °C e $t_{resid} = 30$ min).

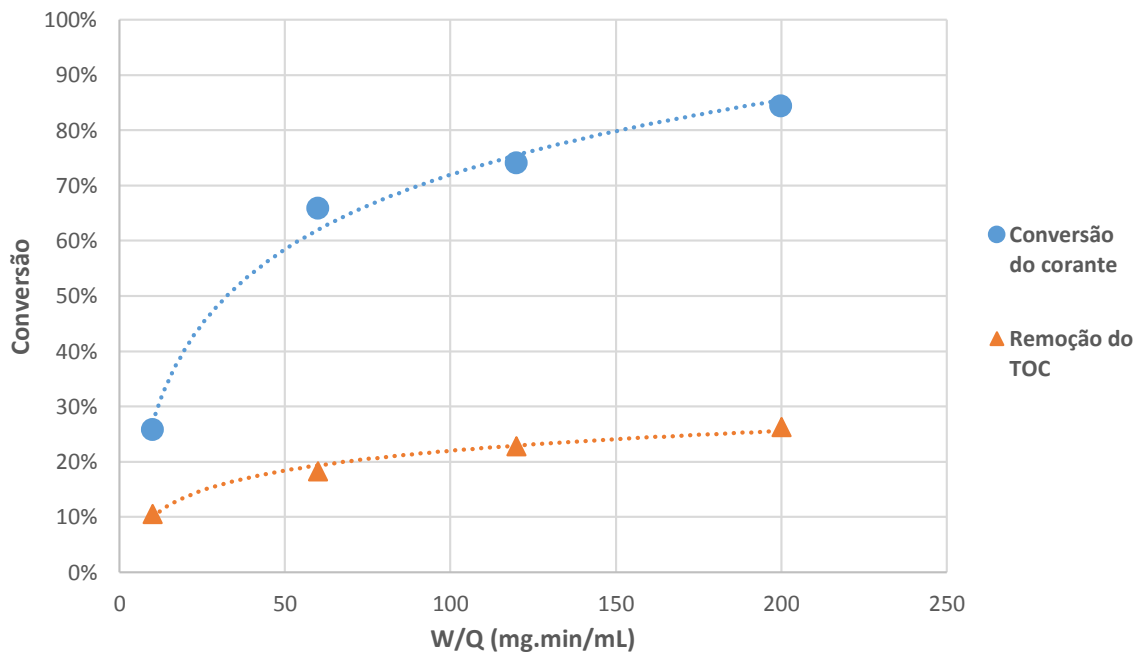


Figura 4.9 - Descoloração e remoção do TOC em estado estacionário no estudo da razão W/Q (pH = 3, d_{p2} , T = 50 °C, $C_{H_2O_2} = 6$ mM e $t_{resid} = 30$ min).

Conforme esperado, o aumento da razão W/Q traduz-se num aumento da descoloração e remoção do TOC, em virtude do aumento da quantidade de ferro disponível no reator. Este aumento reflete-se na taxa de produção de radicais hidroxilo, resultando numa maior eficácia do processo de descoloração e conversão da matéria orgânica presente. Assim, para uma razão W/Q = 200 mg.min/mL obteve-se, em estado estacionário, uma descoloração de 84%, e uma remoção de TOC de 26%.

Contudo, existem referências na literatura que falam na possibilidade de ocorrência de reações de *scavenging* (equação 1.2) para elevadas concentrações de ferro (Walling, 1975; Ramirez *et al.*, 2005). Porém, a incapacidade de colocar uma maior massa de catalisador ou baixar o caudal de alimentação sem alterar as condições experimentais levou a que não se testassem razões W/Q mais elevadas.

O aumento da razão W/Q conduziu a um aumento da quantidade de ferro presente nas amostras (Tabela 4.3).

Tabela .3 - Ferro lixiviado após os ensaios de estudo do efeito da razão W/Q.

Razão W/Q (mg.min/ml)	C _{Ferro} (mg/L)	% Ferro lixiviado (do total inicial)
10	0,109	4,54
60	0,274	1,90
120	0,381	1,32
200	0,512	1,06

4.5. Efeito do pH

A reação de Fenton geralmente ocorre em meio ácido (pH 2 – 4), pois esta gama de valores facilita a produção de radicais (Neyens & Baeyens, 2003). Assim, efetuaram-se ensaios para valores de pH entre 1,5 e 4,0, onde se pode constatar que a um pH = 2,5 (Figura 4.10 e Figura 4.11), se alcança a maior remoção de cor (76%), ao passo que a maior remoção de TOC é alcançada a um pH = 2,0 (24%). Observou-se conforme era esperado, uma diminuição da conversão com o aumento do pH para valores superiores a 3, provavelmente em virtude da menor estabilidade do peróxido de hidrogénio a altos valores de pH, que se decompõe em oxigénio molecular em vez de gerar radicais (Ramirez *et al.*, 2007; Duarte, 2013).

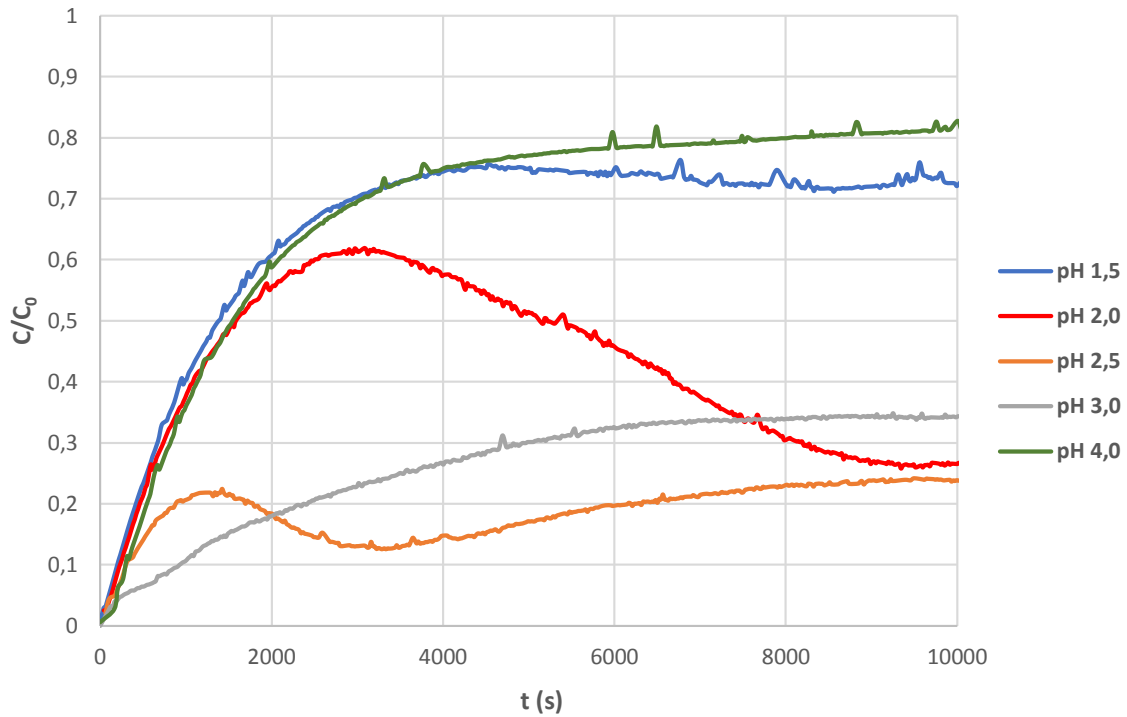


Figura 4.10 - Concentração adimensional de corante à saída do reator vs. tempo no estudo do efeito do pH ($T = 50$ °C, $C_{H_2O_2} = 6$ mM, d_{p2} , $W/Q = 60$ mg.min/mL e $t_{resid} = 30$ min).

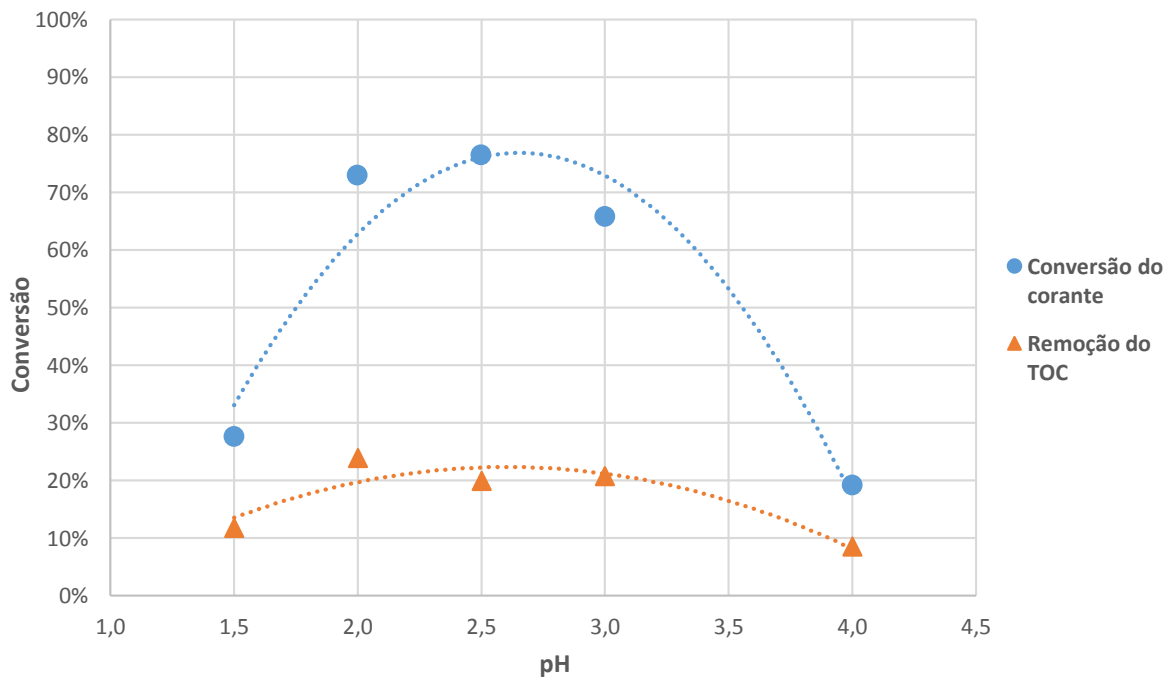


Figura 4.11 – Descoloração e remoção do TOC em estado estacionário no estudo do efeito pH ($T = 50$ °C, $C_{H_2O_2} = 6$ mM, d_{p2} , $W/Q = 60$ mg.min/mL e $t_{resid} = 30$ min).

Porém, em termos de lixiviação do ferro, os baixos valores de pH apresentam resultados bastante negativos (Tabela 4.4) sendo que para um pH = 1,5, ultrapassou-se o limite de 2 ppm de ferro, para além do catalisador ter sofrido uma lixiviação de 20% da massa de ferro inicial. De facto, não foi possível obter dois ensaios consecutivos com a mesma quantidade de catalisador, efetuando os ensaios a pH = 1,5. Possivelmente a lixiviação do ferro foi de tal ordem que inviabilizou o catalisador ao fim de dois únicos ensaios.

Tabela 4.4 - Ferro lixiviado após os ensaios de estudo do efeito do pH.

pH	C _{Ferro} (mg/L)	% Ferro lixiviado (do total inicial)
1,5	2,984	20,7
2,0	1,519	10,5
2,5	1,135	7,88
3,0	0,234	1,63
4,0	0,094	0,653

Assim, o pH = 3 parece ser o valor mais equilibrado, garantindo uma elevada descoloração e remoção do TOC (66% e 21%, respetivamente), e baixo valor de lixiviação do ferro presente no catalisador (1,63% do total inicial).

4.6. Efeito da temperatura

O efeito da temperatura foi outro dos parâmetros em análise. Efetuaram-se quatro ensaios, com temperaturas compreendidas entre os 10 – 70 °C, cujos resultados estão dispostos na Figura 4.12 e as degradações de cor e TOC em estado estacionário na Figura 4.13.

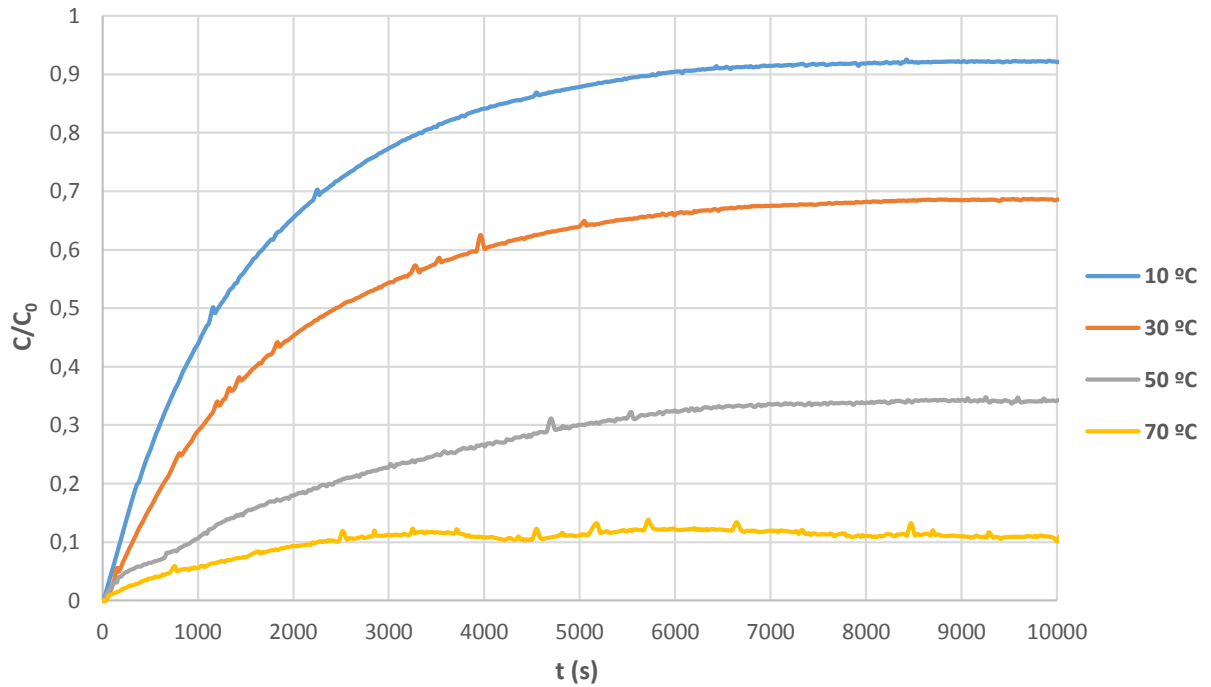


Figura 4.12 - Concentração adimensional de corante à saída do reator vs. tempo no estudo do efeito da temperatura ($\text{pH} = 3$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6 \text{ mM}$, d_{p2} , $W/Q = 60 \text{ mg}\cdot\text{min}/\text{mL}$ e $t_{\text{resid}} = 30 \text{ min}$).

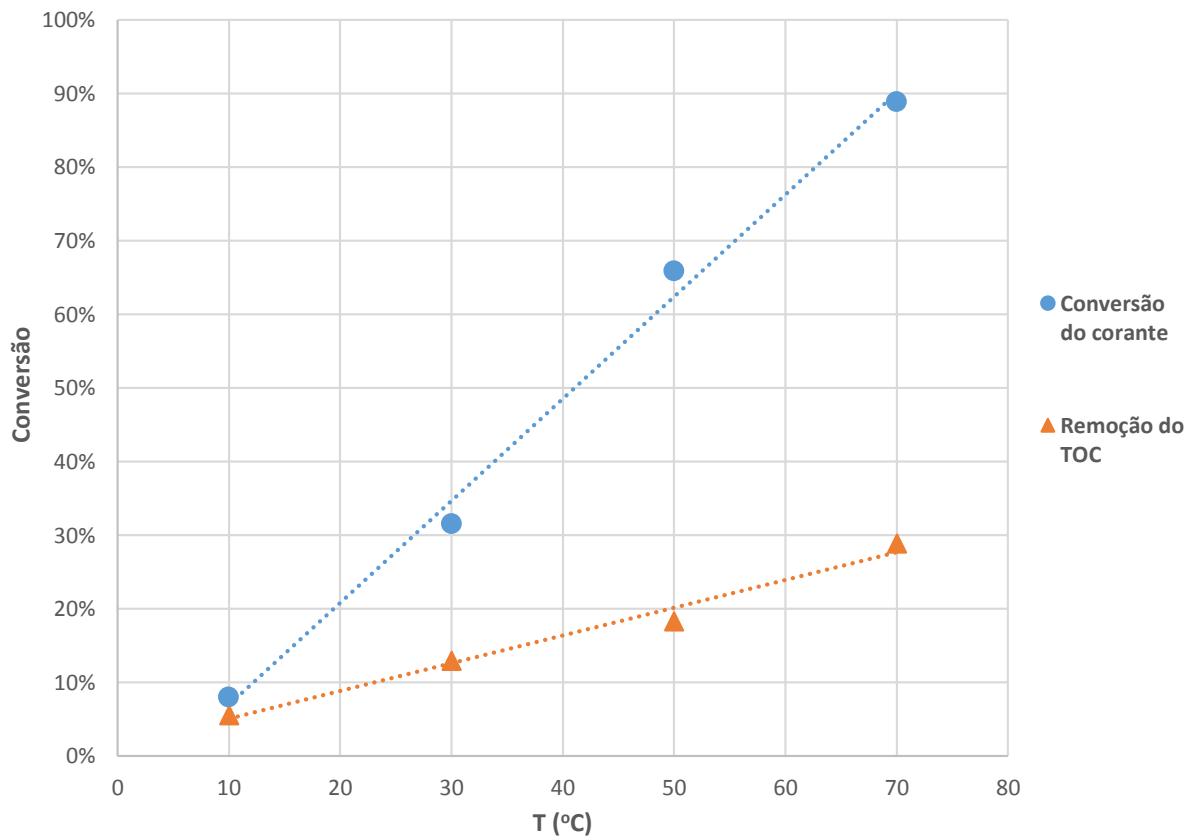


Figura 4.13 - Descoloração e remoção do TOC em estado estacionário no estudo do efeito da temperatura ($\text{pH} = 3$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 6 \text{ mM}$, d_{p2} , $W/Q = 60 \text{ mg}\cdot\text{min}/\text{mL}$ e $t_{\text{resid}} = 30 \text{ min}$).

Conforme se pode observar, altas temperaturas (70 °C) promovem uma elevada descoloração e remoção do TOC, o que está de acordo com a lei de Arrhenius, quer no efeito da geração de radicais, quer no efeito da ação destes na degradação de moléculas orgânicas. Este resultado é de certa forma esperado, pois existe diversa literatura sobre o tema que refere temperaturas elevadas (70 °C) como preferenciais para a ocorrência da reação de Fenton (Ramirez *et al.*, 2007; Valkaj *et al.*, 2011). Assim, com uma temperatura de 70 °C alcançou-se uma conversão de 89% do OII e 29% do TOC em estado estacionário. De facto, este parâmetro foi o que se verificou ser de maior influência no processo, uma vez que para valores baixos da temperatura (10 °C), a conversão de cor situou-se abaixo dos 10%, ao passo que a mineralização foi de apenas 6%.

Os ensaios a diferentes temperaturas geraram uma lixiviação do ferro mais ou menos constante, tendo-se perdido um total de 5,5% do ferro inicialmente presente no reator, conforme se pode ver na Tabela 4.5. Curiosamente, não se verificou uma relação clara entre este parâmetro e a concentração de ferro no efluente tratado, embora a lixiviação pareça ser menor à temperatura de 10 °C. Apesar disso, já se obtiveram resultados semelhantes em trabalhos anteriores (Duarte *et al.*, 2013).

Tabela 4.5 - Ferro lixiviado após os ensaios de estudo do efeito da temperatura.

Temperatura (°C)	C _{Ferro} (mg/L)	% Ferro lixiviado (do total inicial)
10	0,066	0,458
30	0,185	1,28
50	0,274	1,90
70	0,264	1,83

4.7. Efeito do diâmetro das partículas

A influência do diâmetro das partículas do catalisador também foi testada, através de um ensaio com partículas de menor dimensão ($0,25 \text{ mm} < d_{p1} < 0,60 \text{ mm}$) em relação às que foram utilizadas nos outros ensaios ($0,60 \text{ mm} < d_{p2} < 0,80 \text{ mm}$). Os resultados de ambos os ensaios em estado estacionário foram muito semelhantes, conforme se pode verificar na Figura 4.14.

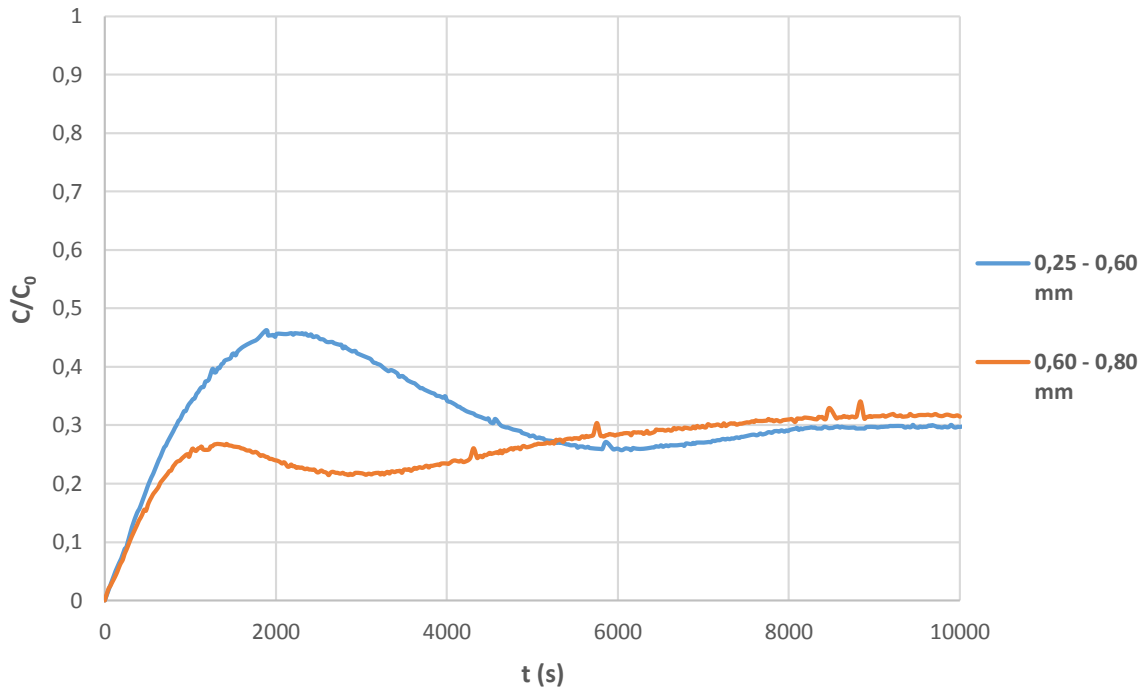


Figura 4.14 - Concentração adimensional de corante à saída do reator vs tempo no estudo do efeito do diâmetro das partículas (pH = 3, T = 50 °C, $C_{H_2O_2}$ = 6 mM, W/Q = 60 mg.min/mL e t_{resid} = 30 min).

Os resultados da degradação do TOC seguiram a mesma tendência (Tabela 4.6) não se verificando nenhum efeito positivo com a diminuição do tamanho das partículas.

Tabela 4.6 – Descoloração e remoção do TOC em estado estacionário, e ferro lixiviado, após os ensaios de estudo do efeito do diâmetro das partículas.

Diâmetro das Partículas (mm)	Conversão do corante (%)	Remoção do TOC (%)	C_{Ferro} (mg/L)	% Ferro lixiviado (do total inicial)
0,25 < d_{p1} < 0,60	71	23	0,363	2,62
0,60 < d_{p2} < 0,80	69	21	0,264	1,62

Os resultados parecem indicar que não existem limitações às transferências de massa dentro das partículas do catalisador. Porém, será necessário efetuar mais ensaios para comprovar esta hipótese.

Os valores de ferro na amostra de efluente tratado parecem sugerir que uma diminuição do tamanho das partículas leva a uma maior lixiviação do catalisador, que vai de encontro ao verificado em trabalhos anteriores (Duarte, 2013).

Assim, é preferível optar por um catalisador de maior diâmetro de partículas, uma vez que a sua imobilização é mais fácil e envolve menores custos e eventuais problemas de lixiviação excessiva.

4.8. Reator com os parâmetros otimizados

Por fim, selecionaram-se os valores para cada parâmetro ensaiado que conferiram melhor desempenho na descoloração e remoção do TOC, atendendo à relação custo/benefício:

- $C_{H_2O_2} = 6 \text{ mM}$
- $t_{\text{resid}} = 90 \text{ min}$
- Razão W/Q = 120 mg.min/mL
- pH = 3
- Temperatura = 70 °C
- d_{p2} (0,60 – 0,80 mm)

O ensaio decorreu durante um longo período, perto de 6 horas, como se pode ver na Figura 4.15.

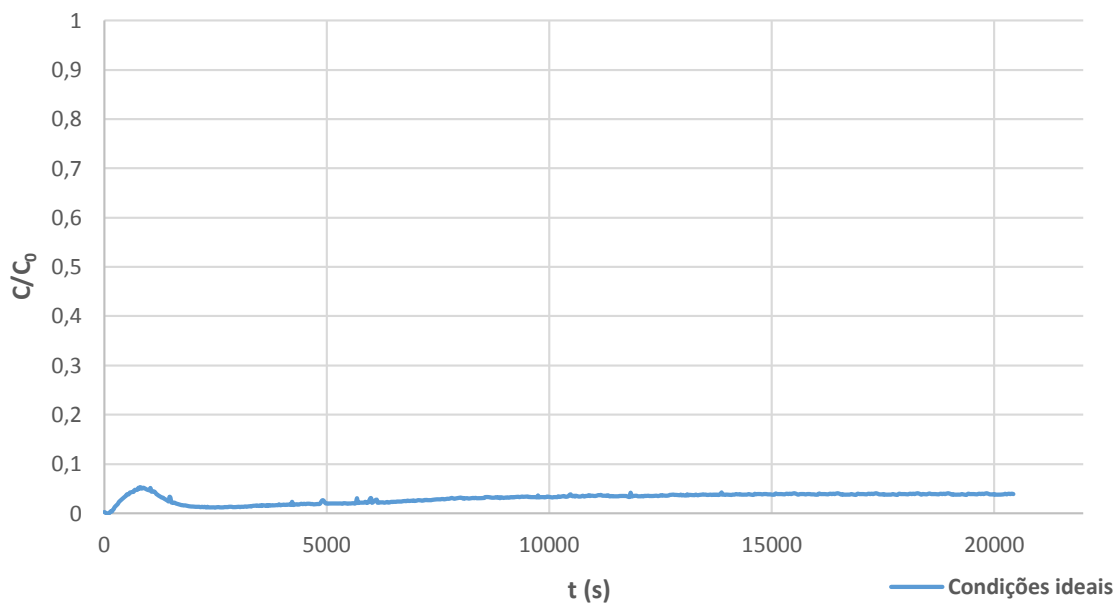


Figura 4.15 - Ensaio com as condições ideais (pH = 3, T = 70 °C, d_{p2} , $C_{H_2O_2} = 6 \text{ mM}$, W/Q = 120 mg.min/mL e $t_{\text{resid}} = 90 \text{ min}$).

Os resultados da descoloração e da remoção do TOC em estado estacionário foram os mais elevados de todas as experiências, alcançando 96% e 41%, respetivamente (Tabela 4.7). A concentração de ferro no efluente manteve-se bastante abaixo dos limites legais, com um valor final de 0,333 mg/L, o que correspondeu a uma perda de massa de catalisador inicial de 0,788% durante o ensaio.

Tabela 4.7 – Descoloração e remoção do TOC em estado estacionário, e ferro lixiviado, no ensaio com as condições ideais

Conversão de cor (%)	Conversão de TOC (%)	C_{Ferro} (mg/L)	% Ferro lixiviado (do total inicial)
96	41	0,333	0,788

O conceito de Fenton heterogéneo num reator contínuo perfeitamente agitado foi, assim, comprovado pela primeira vez, apresentando resultados satisfatórios, conforme se pode comprovar.

5. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo principal a montagem e operação de um reator contínuo perfeitamente agitado por forma a tratar um efluente corado através do reagente de Fenton heterogéneo com recurso a um zeólito como catalisador. Foi ainda objetivo deste estudo analisar a influência de alguns parâmetros como a temperatura, a concentração de oxidante, o pH, a razão W/Q, o tempo de residência e o diâmetro das partículas do catalisador na eficácia de remoção do corante e do TOC do efluente. Escolheu-se como corante modelo o OII, devido à sua ampla utilização em diversas áreas, como indústria têxtil, química, etc.

Comprovou-se que o parâmetro com mais influência na degradação do OII e na remoção do TOC é a temperatura, o que se deve à dependência da lei de Arrhenius das reações envolvidas, quer de geração dos radicais hidroxilo, quer de oxidação da matéria orgânica. Concluiu-se acerca da probabilidade de existência de processos homogéneos paralelos no decorrer da reação heterogénea, que aumentaram a conversão de cor e remoção do TOC com o aumento do tempo de residência.

Comprovou-se a estabilidade do catalisador na configuração utilizada, e definiram-se as seguintes condições como promissoras, dentro das gamas estudadas, para remoção do corante e de TOC: temperatura de 70 °C, concentração de peróxido de hidrogénio de 6 mM na alimentação do reator, pH = 3, razão W/Q de 120 mg.min/ml e tempo de residência de 90 min, as quais permitiram obter, em estado estacionário, uma remoção de cor e de TOC (mineralização) de 96% e 41%, respetivamente.

Os limites legais de concentração de ferro dissolvido (2 ppm), apenas foram atingidos no ensaio com pH = 1,5 (2,95 ppm), enquanto nas restantes condições a média de resultados se situou bastante abaixo do limite imposto pela legislação em vigor, o que demonstra a viabilidade de aplicação industrial deste processo Fenton heterogéneo num RPA no tratamento de efluentes corados.

Os objetivos deste trabalho foram claramente alcançados, tendo-se validado o uso do reagente de Fenton heterogéneo num RPA, com resultados satisfatórios e muito promissores para eventuais trabalhos futuros em condições semelhantes. Para além disso, foi um trabalho pioneiro; de facto, e que seja do conhecimento do autor, não

existe na literatura científica nenhum trabalho semelhante com aplicação deste tipo de reator, o qual é muito mais interessante para operação industrial do que os reatores descontínuos, por partidas (reatores fechados, ou *batch*), vulgarmente usados nos estudos encontrados. Embora existam alguns (mas poucos) estudos com reatores em coluna de enchimento, nomeadamente no mesmo grupo de investigação, esses reatores apresentam problemas de transferência de massa devido à formação de bolhas (O_2 e/ou CO_2) que se prendem entre as partículas de catalisador no leito fixo; tais problemas não se observaram no RPA.

5.1. Limitações e perspetivas de trabalho futuro

O método escolhido para suporte do catalisador – saquetas de chá previamente esvaziadas do seu conteúdo – provou ser um método simples e eficaz para sustentar o catalisador, conseguindo-se obter um bom contacto da solução com o mesmo, assim como uma boa libertação das bolhas acumuladas durante o processo (O_2 e/ou CO_2 , proveniente da decomposição do peróxido de hidrogénio e da mineralização da matéria orgânica, respetivamente). Porém, o tamanho do saco não permite que se atinjam razões W/Q mais elevadas do que as que foram utilizadas, o que eventualmente poderia ser útil para maximizar a remoção do TOC (de notar que também não se podia reduzir mais o caudal de alimentação com a bomba disponível).

Dado o tempo disponível para o desenvolvimento deste trabalho, 5 meses, era impossível avaliar todos os aspetos referentes à aplicação do reagente de Fenton heterogéneo num RPA. Por exemplo, outros catalisadores poderiam ser estudados, em particular materiais com menores valores de lixiviação para uso prolongado, bem como ser efetuado um estudo paramétrico mais completo, contemplando a análise do efeito da concentração de corante, alargando a gama das condições estudadas, e porventura proceder a uma otimização do processo com recurso a técnicas estatísticas de planeamento de experiências. Outras sugestões para trabalho futuro incluem o teste de outras configurações como dois ou mais reatores em série, bem como a inclusão do processo foto-Fenton conjuntamente com o Fenton heterogéneo, por forma a obterem-

se melhores resultados e maximizar-se a eficiência do processo, com vista a uma relação preço/benefício o mais atrativa possível.

5.2. Apreciação final

A realização deste trabalho mostrou-se bastante interessante, quer pelos conhecimentos adquiridos, quer pelo método promissor e inovador que é o tratamento de águas residuais coradas pelo reagente de Fenton heterogéneo num reator contínuo. O tratamento de águas residuais é uma área central do curso do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente e um dos temas da atualidade, pelo que todos os avanços nesta área são importantes. A montagem e operação da unidade experimental ofereceram desafios e obstáculos que permitiram desenvolver diversas competências técnicas na sua resolução.

Bibliografia

- Araujo, F. V. (2008). *Estudo do processo Fenton Heterogéneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo*. Tese de Doutoramento, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Atkins, P., & Paula, J. d. (2006). *Physical Chemistry for the Life Sciences*. Nova Iorque: Oxford University Press.
- Carliell, C. M., Barclay, S. J., Buckley, C. A., Mulholland, D. A., & Senior, E. (1995). Microbial Decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions.
- Castro, J. P., & Faria, P. (2001). *Oxidação Química com Reagente de Fenton*. Projeto de Investigação, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. Obtido de <http://paginas.fe.up.pt/~pea01028/PI.htm>
- Clarke, E. A. (1995). Health and environmental safety aspects of organic colorants. *Rev. Prog. Coloration*, p. 1.
- Dantas, T. L., Mendonça, V. P., Jose, H. J., Rodrigues, A. E., & Moreira, R. F. (2006). Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. *Chemical Engineering Journal*, 118, pp. 77-82.
- Decreto-lei nº 236/98. (01 de Agosto de 1998). *Diário da República - I Série - A*, 3676.
- Duarte, F. M. (2013). *Treatment of textile effluents by Fenton-like oxidation processes with carbon-based catalysts*. Tese de doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Duarte, F., & Madeira, L. M. (2010). Fenton- and Photo-Fenton-Like Degradation of a Textile Dye by Heterogeneous Processes with Fe/ZSM-5 Zeolite. *Separation Science and Technology*, pp. 1512-1520.
- Duarte, F., Morais, V., Maldonado-Hódar, F. J., & Madeira, L. M. (Outubro de 2013). Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous packed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 232, pp. 34-41.
- Educational in. (2014). *Atomic Absorption Spectroscopy | Instrumentation and applications*. Obtido em 20 de Janeiro de 2014, de <http://www.rajaha.com/wp-content/uploads/2012/08/atomic-absorption-spectroscopy-copy.jpg>
- Faraldos, M., & Goberna, C. (2008). *Técnicas de Análises y Caracterización de Materiales*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

- Feng, J., Hu, X., & Yue, P. L. (Fevereiro de 2006). Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Research*, 40, pp. 641-646.
- Feng, J., Hu, X., Yue, P. L., Zhu, H. Y., & Lu, G. Q. (Fevereiro de 2003). A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II. *Chemical Engineering Science*, 58, pp. 679-685. Obtido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925090200595X>
- Fernandes, C., Larrechi, M. S., & Callao, M. P. (2010). An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. *Trends in Analytical Chemistry*, 29, Nº10, pp. 1202-1212.
- Franco, J. H. (2008). *Homogeneous and Heterogeneous Oxidation of the Azo-Dye Orange II with Fenton's reagent-Based Processes*. Tese doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Gomes, L. M. (2009). *Estudo da optimização do processo Fenton para descoloramento de corantes azo*. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Gregory, P. (2009). Dyes and Dye Intermediates. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, pp. 1-66.
- Hartmann, M., Kullmanna, S., & Keller, H. (7 de Maio de 2010). Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials. *Journal of Materials Chemistry*, pp. 9002-9017.
- Hsiu-Mei, C., Ting-Chien, C., San-De, P., & Chiang, H. L. (2009). Adsorption characteristics of Orange II and Chrysophenine on sludge adsorbent and activated carbon fibers. *J. Hazard Mater*, 161, pp. 1384-1390.
- Kusic, H., Koprivanac, N., & Selanec, I. (2006). Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance. *Chemosphere*, 65, pp. 65-73.
- Marco S. Lucas, José A. Peres (2007). Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes. *Dyes and Pigments*, 74, pp. 622-629
- Marti, F. (1985). *Química Analítica Cualitativa* (12ª ed.). Madrid: Editora Paraninfo.
- Mesquita, I. (2011). *Tratamento de efluentes corados por oxidação química com reagente de Fenton num reator de enchimento contendo carvão activado*. Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.

- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, pp. 33-50. Obtido de www.elsevier.com/locate/jhazmat
- Othmer, K. (1993). Dyes and dye intermediates. *Encyclopedia of chemical technology*, 8.
- Rache, M. L., Garcia, A. R., Zea, H. R., Silva, A. M., Madeira, L. M., & Ramírez, J. H. (2013). Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst - Kinetics with a model based on the Fermi's equation. *Applied Catalysis B: Environmental*, p. 192-200. Obtido de www.elsevier.com/locate/apcatb
- Ramirez, J. H., Costa, C. A., & Madeira, L. M. (Outubro de 2005). Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catalysis Today*, 107-108, pp. 68-76.
- Ramirez, J. H., Costa, C. A., Madeira, L. M., Mata, G., Vicente, M. A., Rojas-Cervantes, M. L., . . . Martín-Aranda, R. (2007). Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis*, 71, pp. 44-56.
- Ramirez, J., Maldonado-Hódar, F., Pérez-Cadenas, A., Moreno-Castilla, C., Costa, C., & Madeira, L. (2007). Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalyst. *Appl. Catal., B*, pp. 312-323.
- Riaz, N., Chong, F., Dutta, B. K., Man, Z. B., Khan, M. S., & Nurlaela, E. (2012). Photodegradation of Orange II under visible light using Cu-Ni/TiO₂: Effects of calcination temperature. *Chemical Engineering Journal*, pp. 108-119. Obtido de <http://www.elsevier.com/locate/cej>
- Rodrigues, C., Madeira, L., & Boaventura, R. (2013). Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process. *Environmental Technology*, 34, pp. 719-729.
- Santos, M. S., Alves, A., & Madeira, L. M. (2011). Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, pp. 279-290.
- Santos, M. S., Alves, A., & Madeira, L. M. (2011). Paraquat removal from water by oxidation with Fenton's reagent. *Chemical Engineering Journal*, 175, pp. 279-290.
- Schmidt, L. D. (1998). *The Engineering of Chemical Reactions*. Nova York: Oxford University Press. doi:0-19-510588-5
- Soon, A. N., & Hameed, B. (2011). Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269, pp. 1-16.

- Stylidi, M., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (Fevereiro de 2003). Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, pp. 271-286.
- Teixeira, V. (2012). *Degradação de PBDEs presentes em águas por oxidação com reagente de Fenton*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Valkaj, K. M., Wittine, O., Margeta, K., Granato, T., Katovic, A., & Zrnecvic, S. (2011). Phenol oxidation with hydrogen peroxide using Cu/ZSM5 and Cu/Y5 catalysts. *Polish Journal of Chemical Technology*, 13, pp. 28-36.
- Ventura-Camargo, B. d., & Marin-Morales, M. A. (Abril de 2013). Azo Dyes: Characterization and Toxicity– A Review. *Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST) Volume 2 Issue 2*. Obtido de www.tlist-journal.org
- Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8, pp. 125-131.
- Xiong, Y., Strunk, P. J., Xia, H., Zhu, X., & Karlsson, H. T. (2001). Treatment of dye wastewater containing acid Orang II using a cell with three-phase three dimensional electrode. *Pergamon*, 35, pp. 4226-4230. Obtido de www.elsevier.com/locate/watres

Anexo A - Ficha de segurança do OII

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA

de acordo com a Regulamento (CE) No. 1907/2006

Versão 5.1 Data de revisão 03.07.2013

Data de impressão 26.01.2014

SECÇÃO 1: Identificação da substância/mistura e da sociedade/empresa

1.1 Identificadores do produto

Nome do produto : TROPAEOLINA 000 NO. 2 (CORANTE LARANJA II), PARA MICROSCOPIA

Referência do Produto : 75370

Marca : Fluka

No. REACH : Um número de registo não está disponível para esta substancia, já que a substancia ou os seus usos estão isentos do registo, a tonelagem anual não requiere registo ou este registo está previsto para uma data posterior

No. CAS : 633-96-5

1.2 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Utilizações identificadas : Produtos químicos de laboratório, Fabrico de substâncias

1.3 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

Companhia : Sigma-Aldrich Química, S.L.
Sucursal em Portugal
Caixa Postal 131
Av. Almirante Gago Coutinho,
132-134,
P-2711 901 SINTRA

Telefone : +351219242555

Número de Fax : +351219242610

Email endereço : eurtechserv@sial.com

1.4 Número de telefone de emergência

Número de Telefone de Emergência : +44 1235 239 670

SECÇÃO 2: Identificação dos perigos

2.1 Classificação da substância ou mistura

Classificação de acordo com el Regulamento (CE) 1272/2008

Irritação cutânea (Categoria 2), H315

Irritação ocular (Categoria 2), H319

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única (Categoria 3), H335

Para o pleno texto das DECLARAÇÕES H mencionadas nesta Secção, ver a Secção 16.

Classificação de acordo com as Directivas da EU 67/548/CEE ou 1999/45/CE

Xi Irritante R36/37/38

Para o texto completo sobre as frases R mencionadas nesta Secção, ver a Secção 16.

2.2 Elementos da etiqueta

Rotulagem de acordo com o Regulamento (CE) 1272/2008

Pictograma



Palavra-sinal

Atenção

Declaração de perigo	
H315	Provoca irritação cutânea.
H319	Provoca irritação ocular grave.
H335	Pode provocar irritação das vias respiratórias.
declaração de precaução	
P261	Evitar respirar as poeiras/ fumos/ gases/ névoas/ vapores/ aerossóis.
P305 + P351 + P338	SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.
Declarações de Perigo Adicionais	nenhum(a)

2.3 Outros Perigos - nenhum(a)

SECÇÃO 3: Composição/informação sobre os componentes

3.1 Substâncias

Caracterização química	:	Produto natural
Sinónimos	:	Orange II Acid Orange A Acid Orange 7 Tropaeolin 000 No. 2 4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)benzenesulfonic acid
Formula	:	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S
Peso molecular	:	350,32 g/mol
No. CAS	:	633-96-5
No. CE	:	211-199-0

Ingredientes perigosos de acordo com o Regulamento (CE) N° 1272/2008

Componente	Classificação	Concentração
Sodium 4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]benzenesulphonate		
No. CAS	633-96-5	<= 100 %
No. CE	211-199-0	
	Skin Irrit. 2; Eye Irrit. 2; STOT SE 3; H315, H319, H335	

Ingrediente perigoso de acordo com a Directiva 1999/45/CE

Componente	Classificação	Concentração
Sodium 4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]benzenesulphonate		
No. CAS	633-96-5	<= 100 %
No. CE	211-199-0	
	Xi, R36/37/38	

Para ver o texto completo das frases de riscos e segurança mencionadas nesta secção, ver secção 16

SECÇÃO 4: Primeiros socorros

4.1 Descrição das medidas de primeiros socorros

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Se for inalado

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, dar respiração artificial. Consultar um médico.

No caso dum contacto com a pele

Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

No caso dum contacto com os olhos

Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Se for engolido

Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

4.2 Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados

Os sintomas e efeitos mais importantes conhecidos descrevem-se na etiqueta (ver secção 2.2) e / ou na secção 11

4.3 Indicações sobre cuidados médicos urgentes e tratamentos especiais necessários

dados não disponíveis

SECÇÃO 5: Medidas de combate a incêndios

5.1 Meios de extinção

Meios adequados de extinção

Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou dióxido de carbono.

5.2 Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura

Óxidos de carbono, óxidos de azoto (NOx), Óxidos de enxofre, Oxidos de sódio

5.3 Recomendações para o pessoal de combate a incêndios

Usar equipamento de respiração autónomo para combate a incêndios, se necessário.

5.4 Outras informações

dados não disponíveis

SECÇÃO 6: Medidas a tomar em caso de fugas acidentais

6.1 Precauções individuais, equipamento de protecção e procedimentos de emergência

Usar equipamento de protecção individual. Evitar a formação de poeira. Evitar a respiração do vapor/névoa/gas. Assegurar ventilação adequada. Evacuar o pessoal para áreas de segurança. Evitar de respirar o pó.

Para a protecção individual ver a secção 8.

6.2 Precauções a nível ambiental

Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

6.3 Métodos e materiais de confinamento e limpeza

Apanhar os resíduos sem levantar poeiras. Varrer e apanhar com uma pá. Manter em recipientes fechados adequados, para eliminação.

6.4 Remissão para outras secções

Para eliminação de resíduos ver secção 13.

SECÇÃO 7: Manuseamento e armazenagem

7.1 Precauções para um manuseamento seguro

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a formação de pó e aerossóis.

Providenciar uma adequada ventilação em locais onde se formem poeiras. Medidas usuais de protecção preventiva contra incêndio.

Ver precauções na secção 2.2

7.2 Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado.

7.3 Utilizações finais específicas

Aparte dos usos mencionados na secção 1.2 não se estipulam outros usos específicos

SECÇÃO 8: Controlo da exposição/protecção individual

8.1 Parâmetros de controlo

Componentes a controlar com relação ao local de trabalho

Não contem substâncias com valores limites de exposição profissional.

8.2 Controlo da exposição

Controlos técnicos adequados

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Lavar as mãos antes de interrupções, e no final do dia de trabalho.

Protecção individual

Protecção ocular/ facial

Óculos de protecção com um lado protector de acordo com EN 166 Use equipamento de protecção ocular testado e aprovado de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (US) ou EN 166 (EU).

Protecção da pele

Manusear com luvas. As luvas devem ser inspectadas antes da utilização. Use uma técnica adequada para a remoção das luvas (sem tocar a superfície exterior da luva) para evitar o contacto da pele com o produto. Descarte as luvas contaminadas após o uso, em conformidade com as leis e boas práticas de laboratório . Lavar e secar as mãos.

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela.

Contacto total

Substância: Borracha de nitrilo

espessura mínima da capa: 0,11 mm

Pausa através do tempo: 480 min

Material ensaiado: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Tamanho M)

Contacto com salpicos

Substância: Borracha de nitrilo

espessura mínima da capa: 0,11 mm

Pausa através do tempo: 480 min

Material ensaiado: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Tamanho M)

fonte de dados: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Telefone +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, Método de ensaio: EN374

Se for utilizado em solução, ou misturado com outras substâncias, e sob condições que diferem da EN 374, contactar o fornecedor de luvas da CE. Esta recomendação é apenas desejável e deve ser avaliada por um responsável de segurança e higiene industrial familiarizado com a situação específica de utilização pretendida pelos nossos clientes. Não deve ser interpretado como uma oferta de aprovação para qualquer cenário de uso específico

Protecção do corpo

roupas impermeáveis, O genero de equipamento de protecção deve ser escolhido de acordo com a concentração e a quantidade da substância perigosa no lugar de trabalho.

Protecção respiratória

Para exposições incomodas usar respiradores de partículas tipo P95 (E.U.) ou do tipo P1 (UE EN 143). Para maior nível de protecção use respirador tipo OV/AG/P99 (US) ou respiradores com cartuchos tipo ABEK-P2 (EU EN 143). Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

Controlo da exposição ambiental

Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

SECÇÃO 9: Propriedades físicas e químicas

9.1 Informações sobre propriedades físicas e químicas de base

- | | |
|-------------------------|-----------------------------------|
| a) Aspecto | Forma: pó
Cor: vermelho-escuro |
| b) Odor | dados não disponíveis |
| c) Limiar olfactivo | dados não disponíveis |
| d) pH | dados não disponíveis |
| e) Ponto de fusão/ponto | dados não disponíveis |

	de congelação	
f)	Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição	dados não disponíveis
g)	Ponto de inflamação	dados não disponíveis
h)	Taxa de evaporação	dados não disponíveis
i)	Inflamabilidade (sólido, gás)	dados não disponíveis
j)	limites de inflamabilidade superior / inferior ou explosivas	dados não disponíveis
k)	Pressão de vapor	dados não disponíveis
l)	Densidade de vapor	dados não disponíveis
m)	Densidade relativa	dados não disponíveis
n)	Hidrossolubilidade	dados não disponíveis
o)	Coeficiente de partição n-octanol/água	dados não disponíveis
p)	Temperatura de auto-ignição	dados não disponíveis
q)	Temperatura de decomposição	dados não disponíveis
r)	Viscosidade	dados não disponíveis
s)	Propriedades explosivas	dados não disponíveis
t)	Propriedades comburentes	dados não disponíveis

9.2 Outra informação de segurança
dados não disponíveis

SECÇÃO 10: Estabilidade e reactividade

10.1 Reactividade

dados não disponíveis

10.2 Estabilidade química

Estável sob as condições recomendadas de armazenamento.

10.3 Possibilidade de reacções perigosas

dados não disponíveis

10.4 Condições a evitar

dados não disponíveis

10.5 Materiais incompatíveis

Agentes oxidantes fortes

10.6 Produtos de decomposição perigosos

Outros produtos de decomposição perigosos - dados não disponíveis
Em caso de incêndio: veja-se secção 5

SECÇÃO 11: Informação toxicológica

11.1 Informações sobre os efeitos toxicológicos

Toxicidade aguda

dados não disponíveis

Corrosão/irritação cutânea

dados não disponíveis

Lesões oculares graves/irritação ocular

Sensibilização respiratória ou cutânea

Mutagenicidade em células germinativas

Humano

linfócito

Mutação de células somáticas de mamíferos.

Carcinogenicidade

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou iguais a 0.1% é identificado como carcinógeno provável, possível ou confirmado pelo IARC.

Toxicidade reprodutiva

Toxicidade reprodutiva - ratazana - macho - intratesticular

Efeito sobre o aparelho reprodutor masculino: Espmatogênese (incluindo o material genético e morfologia, mobilidade e contagem dos espermatozoides) Efeito sobre o aparelho reprodutor masculino: Testículos, epidídimo e túbulos seminíferos.

Toxicidade reprodutiva - ratazana - macho - Oral

Efeito sobre o aparelho reprodutor masculino: Testículos, epidídimo e túbulos seminíferos.

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única

dados não disponíveis

Inalação - Pode provocar irritação das vias respiratórias.

Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição repetida

dados não disponíveis

Perigo de aspiração

dados não disponíveis

Informação adicional

RTECS: DB7084000

SECÇÃO 12: Informação ecológica

12.1 Toxicidade

dados não disponíveis

12.2 Persistência e degradabilidade

dados não disponíveis

12.3 Potencial de bioacumulação

dados não disponíveis

12.4 Mobilidade no solo

dados não disponíveis

12.5 Resultados da avaliação PBT e mPmB

A valoração de PBT / mPmB não está disponível já que a avaliação de segurança química não é necessária / não se realizou

12.6 Outros efeitos adversos

dados não disponíveis

SECÇÃO 13: Considerações relativas à eliminação

13.1 Métodos de tratamento de resíduos

Produto

Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idónea de tratamento de resíduos. Entrar em contato com um serviço profissional credenciado de descarte de lixo para descartar

