

Mestrado Integrado em Bioengenharia

Remoção de Compostos Orgânicos por Processos de Oxidação Avançados do tipo Fenton numa Coluna de Borbulhamento

Dissertação de Mestrado

de

Ricardo Abel Castro Borges

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

LEPABE, Faculdade Engenharia da Universidade do Porto



Orientador: **Prof. Dr. Luis M. Madeira**

Co-Orientador: **Dra. Carmen S.D. Rodrigues**

Departamento de Engenharia Química

Junho de 2016



Agradecimentos

Gostaria de agradecer, de forma muito sincera, a todos aqueles que direta e indiretamente permitiram que este projeto fosse realizado:

Destaque principal ao Professor Doutor Luis Miguel Madeira pela disponibilidade, exigência e confiança depositada em mim e à Doutora Carmen Rodrigues por todo o apoio, preocupação, paciência e dedicação demonstrados ao longo deste projeto.

À Engenheira Vanessa Lima por todo o apoio prestado.

Agradeço também a todos os colegas de laboratório, Eduardo Macedo, Doutor Chi Hoong Chang e principalmente ao Ricardo Silva por permitirem um excelente ambiente e boa disposição ao longo destes meses.

Por último, um agradecimento muito especial aos meus pais e irmão.

Deixo também o meu agradecimento à Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia e, em particular, ao Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE, e ao Departamento de Engenharia Química por disponibilizarem os recursos necessários para a execução deste trabalho.

Este trabalho foi financiado pelos Projetos UID/EQU/00511/2013 e POCI-01-0145-FEDER-006939 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE – financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) – e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.



Resumo

O *p*-nitrofenol é um dos compostos perigosos encontrados nos efluentes gerados em diversas indústrias e a sua destruição e mineralização por métodos convencionais é bastante difícil devido à sua alta estabilidade química, toxicidade e solubilidade em água. Os processos de oxidação avançados são porventura os métodos mais eficazes para o tratamento de poluentes com elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade.

Neste trabalho estudou-se a oxidação do *p*-nitrofenol numa coluna de borbulhamento utilizando o processo Fenton. Na operação desta unidade e no decorrer deste trabalho a corrente gasosa era apenas constituída por ar, sendo que o poluente estava já dissolvido na fase líquida. Desta forma, a utilização da corrente gasosa teve o objetivo de promover uma mistura do líquido, o que se verificou experimentalmente ter sido conseguido, não existindo gradientes de concentração ao longo da coluna (i.e., na direção axial).

Inicialmente, neste trabalho avaliou-se o efeito da dose de H_2O_2 , da dose de catalisador (Fe^{2+}) e do pH na remoção e mineralização de uma solução de 500 mg/L de *p*-nitrofenol. Estudou-se também a possível formação de alguns intermediários (*p*-nitrocatecol - PNC, *p*-benzoquinona - PBQ e hidroquinona - HQ). Verificou-se que, mesmo nas reações em condições não otimizadas, a remoção do *p*-nitrofenol foi bastante rápida (menos de 5 minutos) e que no fim das reações ($t = 120$ minutos) a solução apresentava toxicidade nula. Em alguns ensaios, principalmente nas reações com uma dose de H_2O_2 inferior à ótima, os intermediários PBQ, HQ e PNC foram detetados e quantificados ao longo da reação. Ainda assim, a remoção máxima de carbono orgânico total (COT) obtida foi de $49,2 \pm 5,7$.

Na segunda fase do trabalho aplicaram-se várias estratégias, nomeadamente a adição repartida da dose ótima de H_2O_2 e o reajuste do pH no decorrer da reação, de modo a aumentar a taxa de mineralização. Verificou-se que a adição de H_2O_2 de 5 em 5 minutos e o reajuste do pH para 3 aos 30 minutos de reação permitiram alcançar remoções de COT muito superiores, nomeadamente de $68,8 \pm 5,8 \%$ e $63,0 \pm 5,4 \%$, respetivamente.

Que seja do conhecimento do autor, não existem estudos na literatura sobre o uso de colunas de borbulhamento para degradação de *p*-nitrofenol por este processo de oxidação, sendo os desempenhos atingidos com as estratégias desenvolvidas superiores aos reportados para o processo Fenton em reator descontínuo.

Palavras-chave: Processo Fenton; *p*-nitrofenol; Coluna de Borbulhamento; Carbono Orgânico Total; Compostos intermediários.

Abstract

p-nitrophenol is one of the hazardous compounds found in the effluents generated by several industries and its destruction and mineralization by conventional methods is quite difficult due to its high chemical stability, toxicity and solubility in water. The advanced oxidation processes are perhaps the most effective methods for treating pollutants with high chemical stability and/or low biodegradability.

In this work it was studied the oxidation of *p*-nitrophenol in a bubble column reactor using the Fenton process. In the operation of this unit and along this work the gas stream was composed of only air, and the pollutant had been dissolved in the liquid phase. Thus, the use of the gas stream aimed to promote the mixture of the liquid, which was experimentally checked to be reached, without concentration gradients along the column (i.e., in the axial direction).

Firstly, in this study it was evaluated the effect of the H₂O₂ concentration, of the catalyst (Fe²⁺) dose and also of pH on the removal and mineralization of a solution containing 500 mg/L of *p*-nitrophenol. The formation of some intermediate compounds (*p*-nitrocatechol - PNC, *p*-benzoquinone - PBQ and hydroquinone - HQ) was evaluated as well. It was found that, even with no optimized reaction conditions, the *p*-nitrophenol removal was very fast (within less than 5 minutes) and at the end of the reaction ($t = 120$ minutos) the solution showed no toxicity. In some runs, especially in reactions with lower H₂O₂ doses, the intermediates PBQ, HQ and PNC were detected and quantified along the reaction. Still, the maximum total organic carbon (TOC) removal obtained was $49,2 \pm 5,7\%$.

In the second part of this work, some strategies were applied, namely the divided addition of the optimum H₂O₂ dosage and the pH adjustment during the reaction, for improving the mineralization rate. It was found that the addition of H₂O₂ every 5 minutes and the adjustment of pH to 3 after 30 minutes of reaction allow reaching a much higher TOC removal, namely $68,8 \pm 5,8\%$ and $63,0 \pm 5,4\%$, respectively.

Up to the author's knowledge, there are no studies in the literature about the use of bubble columns for the degradation of *p*-nitrophenol by this oxidation process, and the performances achieved with the developed strategies are above those reported for the Fenton process in a batch reactor.

Keywords: Fenton process; *p*-nitrophenol; Bubble column; Total Organic Carbon; Intermediate compounds.

.Declaração

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

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objectivos	2
2. Estado da Arte	3
2.1. Métodos Convencionais de Remoção de Compostos Orgânicos	3
2.1.1. Correntes Gasosas	3
2.1.1.1. Técnicas Destrutivas	3
2.1.1.1.1. Oxidação Térmica	3
2.1.1.1.2. Oxidação Catalítica	3
2.1.1.1.3. Biofiltração	4
2.1.1.2. Técnicas de Recuperação	4
2.1.1.2.1. Condensação	5
2.1.1.2.2. Absorção	5
2.1.1.2.3. Adsorção	5
2.1.2. Correntes Líquidas	6
2.1.2.1. Desabsorção	6
2.1.2.2. Oxidação pela ação do Oxigénio (<i>Wet Air Oxidation</i>)	7
2.2. Processos de Oxidação Avançados	7
2.2.1. Processo Fenton	9
2.2.1.1. Influência do pH	10
2.2.1.2. Efeito da Temperatura	10
2.2.1.3. Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogénio	10
2.2.1.4. Influência da Concentração de Catalisador	11
2.2.1.5. Aplicação do Processo Fenton na Degradação de <i>p</i> -nitrofenol	11
2.2.2. Processo Foto-Fenton	12
2.3 Colunas de Borbulhamento	13
2.3.1 Transferência de Massa	14
2.3.2. Aplicação de Processos Oxidativos Avançados em Colunas de Borbulhamento ..	16
2.3.2.1. Estudos da aplicação de processos tipo Fenton e/ou foto-Fenton em colunas de Borbulhamento	17
3. Descrição Técnica	24

3.1. Descrição da Instalação	24
3.2. Procedimento Experimental	25
3.3. Métodos Analíticos	26
3.3.1 Carbono Orgânico Total (COT)	26
3.3.2. Peróxido de Hidrogénio	26
3.3.3. pH	27
3.3.4 Toxicidade	27
3.3.5. <i>p</i> -Nitrofenol, <i>p</i> -Nitrocatecol, <i>p</i> -Benzoquinona e Hidroquinona	27
4. Resultados e Discussão	28
4.1. Ensaios em Branco	28
4.2. Avaliação do Efeito do Caudal de Gás e Mistura na Coluna	30
4.3. Efeito da Dose de H₂O₂	32
4.4. Influência da Dose de Catalisador (Fe²⁺)	37
4.5. Efeito do pH Inicial da Solução	39
4.6. Estratégias para Aumento da Mineralização	42
4.6.1. Adição repartida de H ₂ O ₂	42
4.6.2. Reajuste do pH no decorrer da reação	45
5. Conclusões e Propostas para Trabalho Futuro	47
5.1. Conclusões	47
5.2. Propostas para Trabalho Futuro	48
6. Referências Bibliográficas	49
Anexo A - Curvas de Calibração para Validação dos Dados em HPLC	59
Anexo B – Cálculo dos intervalos de confiança das medições.....	63
Anexo C – Avaliação do efeito de caudal de gás e mistura na coluna.....	64

Índice de Figuras

Figura 1- Estrutura química do <i>p</i> -nitrofenol.....	2
Figura 2 - Tipos de escoamento numa coluna de borbulhamento. Adaptado de (Kantarci <i>et al.</i> 2005).	14
Figura 3 - Esquema da degradação de COVs numa coluna de borbulhamento pelo processo Fenton. Esquema dos principais processos na fase gasosa e fase líquida. Adaptado de (Handa <i>et al.</i> 2013).....	17
Figura 4- Remoção de tolueno de uma corrente gasosa e consumo de H ₂ O ₂ (linhas tracejadas indicam o período máximo de remoção de tolueno. Retirado de (Handa <i>et al.</i> 2013).....	19
Figura 5 - Remoção de gás tolueno pela reação de Foto Fenton (concentração inicial de tolueno = 930 ppbv; concentração inicial de ferro = 20 mg/L; concentração inicial de peróxido de hidrogénio = 630 mg/L). Retirado de (Tokumura <i>et al.</i> 2012).....	20
Figura 6- Efeito dos parâmetros experimentais na remoção de tolueno: (a) concentração inicial de ferro (concentração de tolueno na corrente gasosa de entrada = 930 ppbv; concentração inicial de peróxido de hidrogénio = 630 mg/L) e (b) concentração inicial de peróxido de hidrogénio (concentração de tolueno na corrente gasosa de entrada = 930 ppbv; concentração inicial de ferro = 20 mg/L. Retirado de (Tokumura <i>et al.</i> 2012).	20
Figura 7- (a) Remoção de uma mistura gasosa (tolueno e acetaldeído) por reação de Foto Fenton (concentração inicial de tolueno = 780 ppbv; concentração inicial de acetaldeído = 1480 ppbv; concentração inicial de ferro = 20 mg/L; concentração inicial de peróxido de hidrogénio = 630 mg/L; caudal de gás = 700 mL/min) e (b) remoção dos principais componentes voláteis de “ <i>melanine coating</i> ”(butanol, etilbenzeno e <i>p</i> -xileno) por reação de Foto Fenton (concentração inicial de butanol = 2500 ppbv; concentração inicial de etilbenzeno = 150 ppbv; concentração inicial de <i>p</i> -xileno = 1725 ppbv; concentração inicial de ferro = 20 mg/L; concentração inicial de peróxido de hidrogénio = 630 mg/L; caudal de gás = 700 mL/min. Retirado de (Tokumura <i>et al.</i> 2012).....	21
Figura 8- Comparação entre a absorção química pela reação de foto-Fenton e absorção física (Q = 5 L/min; Y _{entrada} = 0,23 g/m ³); concentração inicial de peróxido de hidrogénio e ferro = 400 mg/L e 5 mg/L, respetivamente. Retirado de (Tokumura <i>et al.</i> 2008).....	22
Figura 9 - Efeito da concentração de tolueno no gás de entrada na/o a) concentração de tolueno à saída; b) concentração de tolueno no líquido de absorção; c) consumo de H ₂ O ₂ . Retirado de (Tokumura <i>et al.</i> 2008).....	22
Figura 10- Fotos da instalação experimental usada para os ensaios de Fenton: A) Coluna de borbulhamento; b) Bomba de ar comprimido e 2 rotâmetros.	24
Figura 11- Esquema da instalação utilizada para a reação de Fenton.....	25
Figura 12- Remoção de COT (a) e remoção de <i>p</i> -nitrofenol (b) empregando apenas borbulhamento; borbulhamento + H ₂ O ₂ e borbulhamento + Fe ²⁺ (pH _{inicial} = 3, [H ₂ O ₂] = 1,6 g/L e [Fe ²⁺] = 80 mg/L, caudal de ar = 5 mL/min).....	30

Figura 13 - Remoção de COT (a) e evolução do pH (b) ao longo dos 120 minutos de reação, consumo de H_2O_2 e eficiência de uso do oxidante ($X_{COT}:X_{H_2O_2}$) (c) ao fim de 120 minutos de reação para o caudal 1 mL/min ($pH_{inicial} = 3$, $[H_2O_2] = 1,6$ g/L e $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L).....	31
Figura 14 - Representação esquemática da formação de intermediários na oxidação de <i>p</i> -nitrofenol pela reação Fenton. Adaptado de Kavitha e Palanivelu (2005).....	34
Figura 15 - Formação dos intermediários <i>p</i> -nitrocatecol, <i>p</i> -benzoquinona e hidroquinona devido ao ataque dos radicais hidroxilo à molécula de <i>p</i> -nitrofenol. Adaptado de (Liu <i>et al.</i> 2010).....	35
Figura 16 - Efeito da concentração inicial de H_2O_2 na remoção de COT (a); evolução do pH (b); e no consumo global de H_2O_2 e eficiência de utilização do mesmo (c) durante a reação de Fenton numa coluna de borbulhamento (Caudal de ar = 1 mL/min; $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L; $pH_{inicial} = 3$; $T = 22-24$ °C).....	36
Figura 17 - Efeito da concentração inicial de Fe^{2+} na remoção de COT (a); evolução do pH (b); e no consumo global de H_2O_2 e eficiência de utilização do mesmo (c) durante a reação de Fenton numa coluna de borbulhamento (Caudal de ar = 1 mL/min; $[H_2O_2] = 1,6$ g/L; $pH_{inicial} = 3$; $T = 22-24$ °C).....	39
Figura 18 - Efeito do pH inicial da solução na remoção de COT (a); evolução do pH (b); e no consumo global de H_2O_2 e eficiência de utilização do mesmo (c) durante a reação de Fenton numa coluna de borbulhamento (Caudal de ar = 1 mL/min; $[H_2O_2] = 1,6$ g/L; $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L; $T = 22-24$ °C).	41
Figura 19 - Efeito da adição de H_2O , em dois momentos, na remoção de COT (a); no consumo global de H_2O_2 e eficiência de utilização do mesmo (b) durante a reação de Fenton numa coluna de borbulhamento (Caudal de ar = 1 mL/min ; $pH_{inicial} = 3$; $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L; $T = 22-24$ °C).....	43
Figura 20 - Efeito da adição gradual de H_2O_2 (5 em 5 minutos) na remoção de COT (a); evolução do pH (b); no consumo global de H_2O_2 e eficiência de utilização do mesmo (c) durante a reação de Fenton numa coluna de borbulhamento (Caudal de ar = 1 mL/min ; $pH_{inicial} = 3$; $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L; $[H_2O_2]_{Total} = 1,6$ g/L; $T = 22-24$ °C).	44
Figura 21 - Concentração de <i>p</i> -nitrofenol e hidroquinona ao longo da reação de adição de H_2O_2 de 5 em 5 minutos. (Caudal de ar = 1 mL/min ; $pH_{inicial} = 3$; $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L; $[H_2O_2]_{Total} = 1,6$ g/L; $T = 22-24$ °C).	45
Figura 22 - Efeito do reajuste do pH na remoção de COT (a); evolução do pH (b); consumo de H_2O_2 (c) durante a reação de Fenton numa coluna de borbulhamento (Caudal de ar = 1 mL/min; $pH_{inicial} = 3$; $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L; $[H_2O_2] = 1,6$ g/L; $T = 22-24$ °C).	46
Figura 23 - Curva de calibração do <i>p</i> -nitrofenol por HPLC-DAD	59
Figura 24 - Curva de calibração do <i>p</i> -nitrocatecol por HPLC-DAD	60
Figura 25 - Curva de calibração da <i>p</i> -benzoquinona por HPLC-DAD.....	61
Figura 26 - Curva de calibração da hidroquinona por HPLC-DAD	62
Figura 27 -Remoção de COT (a) e evolução do pH (b) ao longo dos 120 minutos de reação, consumo de H_2O_2 e eficiência de uso do oxidante ($X_{COT}:X_{H_2O_2}$) (c) ao fim de 120 minutos de reação para o caudal 2,5 mL/min ($pH_{inicial} = 3$, $[H_2O_2] = 1,6$ g/L e $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L).....	64

Figura 28- Remoção de COT (a) e evolução do pH (b) ao longo dos 120 minutos de reação, consumo de H_2O_2 e eficiência de uso do oxidante ($X_{COT}:X_{H_2O_2}$) (c) ao fim de 120 minutos de reação para o caudal 5 mL/min ($pH_{inicial} = 3$, $[H_2O_2] = 1,6$ g/L e $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L).....	65
---	-----------

Índice de Tabelas

Tabela 1- Alguns dos principais processos de oxidação avançados. Adaptado de (Poyatos <i>et al.</i> 2010).	8
Tabela 2- Concentração em (mg/L) de <i>p</i> -nitrofenol (PNF), <i>p</i> -nitrocatecol (PNC), <i>p</i> -benzoquinona (PBQ) e hidroquinona (HQ) ao longo da reação de Fenton para diferentes concentrações de H_2O_2 (Caudal de ar = 1 mL/min; $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L; $pH_{inicial} = 3$; $T = 22-24$ °C).....	33
Tabela 3- Parâmetros estatísticos, Precisão, Robustez e efeito da neutralização ou da adição de Na_2SO_3 do método de HPLC-DAD para determinação do <i>p</i> -nitrofenol	59
Tabela 4- Parâmetros estatísticos, Precisão, Robustez e efeito da neutralização ou da adição de Na_2SO_3 do método de HPLC-DAD para determinação do <i>p</i> -nitrocatecol.	60
Tabela 5- Parâmetros Parâmetros estatísticos, Precisão, Robustez e efeito da neutralização ou da adição de Na_2SO_3 do método de HPLC-DAD para determinação da <i>p</i> -benzoquinona.....	61
Tabela 6- Parâmetros Parâmetros estatísticos, Precisão, Robustez e efeito da neutralização ou da adição de Na_2SO_3 do método de HPLC-DAD para determinação da hidroquinona.....	62

Notação e Glossário

a	área interfacial específica	(m^{-1})
d_s	diâmetro médio de Sauter	(μm)
K_L	coeficiente de transferência de massa do lado do líquido	(m.s^{-1})
K_{La}	coeficiente volumétrico de transferência de massa do lado do líquido	(s^{-1})
t	tempo	(min)

Letras gregas

ε	Fração de volume da fase gasosa que é ocupada pelas bolhas de gás	
λ	Comprimento de onda	(nm)

Lista de siglas

CBO ₅	Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
COV's	Compostos Orgânicos Voláteis
CQO	Carência Química de Oxigénio
DAD	" <i>Díode Array Detetor</i> "
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HQ	Hidroquinona
NF's	Nitrofenóis
PBQ	<i>p</i> -Benzoquinona
pH	Potencial de Hidrogénio
PNC	<i>p</i> -Nitrocatecol
POA's	Processos de Oxidação Avançados
PNF	<i>p</i> -Nitrofenol
UV	Ultravioleta

1. Introdução

1.1 Enquadramento

A poluição, de reservatórios de água, dos solos e da atmosfera, por agentes químicos derivados de processos industriais é um grave problema das últimas décadas. O desenvolvimento de processos químicos amigos do ambiente é um dos maiores desafios enfrentados pelos cientistas e engenheiros. De entre os vários poluentes conhecidos, encontram-se os compostos fenólicos.

Os compostos fenólicos são uma classe de compostos orgânicos que consistem num grupo hidroxilo ligado a um grupo hidrocarboneto aromático. O composto mais simples desta classe é chamado de fenol e consiste num hidroxilo ligado a um anel de benzeno. Este tipo de compostos são utilizados para a produção de várias substâncias químicas, tais como, antioxidantes, herbicidas e resinas sintéticas e, por conseguinte, são encontrados em diversos efluentes em concentrações variadas como os de indústrias petroquímicas (2,8-1220 mg/L), indústrias de processamento de carvão (9-6800 mg/L) e refinarias (6-500 mg/L) (Zhou e Fang 1997, Guerra 2001, Pera-Titus *et al.* 2004, Busca *et al.* 2008). Os fenóis são compostos recalcitrantes e tóxicos para os humanos, microrganismos e organismos aquáticos, e por conseguinte são de difícil degradação biológica. Os fenóis com estruturas mais complexas são usualmente mais tóxicos do que o fenol simples. (Gennaro *et al.* 1997, Zhou e Fang 1997). Segundo o decreto lei 236/1998 anexo XVIII, o valor limite de emissão de fenóis em águas residuais é de 0,5 mg/L. São também encontrados na atmosfera, devido a emissões das indústrias químicas e de processos como a queima do carvão.

Os nitrofenóis pertencem à família dos fenóis nitrados (são constituídos por uma molécula de fenol com um ou mais grupos nitro - NO₂). São largamente utilizados na produção de pesticidas, corantes e fármacos. São considerados poluentes tóxicos prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América sendo que a concentração máxima permitida situa-se entre 1 e 20 ppm (Patterson 1985, Khatamian *et al.* 2012). Estes são principalmente encontrados nos efluentes líquidos de indústrias químicas mas também já foram detetados na atmosfera, em pequenas concentrações, sendo considerados uma importante classe de poluentes orgânicos atmosféricos antropogénicos (Leuenberger *et al.* 1988, Alber *et al.* 1989, Ma *et al.* 2000). Particularmente, o *p*-nitrofenol (C₆H₅NO₃) – ver Figura 1, também denominado 4-nitrofenol, é um sólido de cor amarelada, com pouco odor que apresenta moderada solubilidade em água. É um composto que não ocorre naturalmente na natureza, logo a sua presença no meio ambiente deve-se exclusivamente à atividade humana. É utilizado no fabrico de fármacos, fungicidas e corantes. É um composto tóxico que quando assimilado por vias respiratórias, pele ou sistema digestivo pode causar problemas nas células sanguíneas, fígado, rins e no sistema nervoso central. A destruição e

mineralização do *p*-nitrofenol em efluentes contaminados por métodos convencionais é bastante difícil devido à sua alta estabilidade química e solubilidade em água (*Substances and Registry* 1992, Trapido e Kallas 2000, Kavitha e Palanivelu 2005).

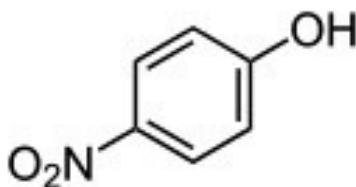


Figura 1- Estrutura química do *p*-nitrofenol.

1.2. Objetivos

Perante a problemática exposta acima, o objetivo deste trabalho passa por estudar a eficiência de remoção e mineralização de *p*-nitrofenol numa coluna de borbulhamento utilizando o processo Fenton. Como se descreve posteriormente, a vantagem de utilização de uma coluna deste tipo é que permite a degradação simultânea de poluentes orgânicos presentes em efluentes líquidos e gasosos numa só unidade processual. O contaminante é transferido durante o borbulhamento da fase gasosa para a líquida onde ocorre a degradação.

Por limitações de tempo, apenas se irá estudar a parte hidrodinâmica da coluna, isto é, a corrente gasosa apenas será constituída por ar, sendo que o poluente estará já dissolvido na fase líquida. Desta forma, a utilização da corrente gasosa terá o objetivo de promover uma mistura do líquido.

Neste estudo, são analisados os efeitos do pH, da concentração de peróxido de hidrogénio e do catalisador com vista a aumentar a eficiência do processo de degradação de *p*-nitrofenol na fase líquida pelo processo Fenton. É também analisada a formação de intermediários durante o processo.

2. Estado da Arte

2.1. Métodos Convencionais de Remoção de Compostos Orgânicos

2.1.1. Correntes Gasosas

As tecnologias convencionais de remoção de compostos orgânicos de correntes gasosas podem ser de dois tipos: técnicas destrutivas ou de recuperação (Khan e Ghoshal 2000). Estas duas tecnologias de tratamento são descritas resumidamente de seguida.

2.1.1.1. Técnicas destrutivas

Nas técnicas destrutivas os compostos orgânicos são destruídos por diferentes processos de oxidação química ou pela ação de microrganismos, classificadas em: i) Oxidação Térmica, ii) Oxidação Catalítica, e iii) Biofiltração. Estas técnicas são resumidamente abaixo descritas.

2.1.1.1.1. Oxidação Térmica

A corrente gasosa contendo os compostos orgânicos passa por um sistema a alta temperatura, permitindo a oxidação desses compostos. Estes sistemas operaram normalmente num intervalo de temperaturas de 700-1000 °C e gama de concentração de poluente de 100-2000 ppm. Não é um processo muito viável para concentrações de poluentes muito baixas, devido à utilização de bastante energia. Ainda assim, podem ser integrados recuperadores de calor no processo, reduzindo assim os custos operacionais (Marks e Rhoads 1991, William e Lead 1997, Busca *et al.* 2008). A operação destes sistemas pode produzir elevados níveis de óxidos de azoto, provenientes do azoto presente no ar, que por serem poluentes secundários devem ter um tratamento à posteriori (Khan e Ghoshal 2000). De acordo com Ruddy e Carroll (1993), uma eficiência de destruição de 99 % ou mais pode ser conseguida, para a maioria dos compostos orgânicos, trabalhando com temperaturas de 750-1110 °C e com tempos de residência de 0,5 a 2,0 segundos.

2.1.1.1.2 Oxidação Catalítica

A oxidação catalítica funciona de uma forma similar à oxidação térmica, mas com temperaturas de operação muito inferiores (tipicamente de 350-500 °C) devido à utilização de catalisadores que reduzem a energia requerida para a combustão e com caudais de alimentação 5 vezes menores (Khan e Ghoshal 2000). Tal como na oxidação térmica, este tipo de sistemas

catalíticos também podem produzir compostos secundários perigosos que precisam de ser eliminados posteriormente (Khan e Ghoshal 2000).

Ruddy e Carroll (1993) reportaram eficiências de oxidação de alguns compostos orgânicos superiores a 90%. Ozawa *et al.* (2005) concluíram que a adsorção e a combustão de fenol num sistema catalítico constituído por Pd/Al₂O₃ era similar à combustão de benzeno, tendo sido conseguida a combustão total de benzeno com temperaturas de oxidação entre 230 e 330 °C.

2.1.1.1.3. Biofiltração

A biofiltração é uma técnica baseada na capacidade que os microrganismos, geralmente bactérias, têm de converter, em condições aeróbias, poluentes orgânicos em água, dióxido de carbono e biomassa. O bio-filtro consiste geralmente numa estrutura porosa de empacotamento fortemente envolvida de microflora imobilizada e deve ter boas características mecânicas e biológicas. É um processo atrativo pelo facto das condições de operação serem suaves e é indicado para correntes gasosas com baixas concentrações de poluente (Khan e Ghoshal 2000). Inicialmente, o poluente é adsorvido na estrutura bio-filme/água e depois é convertido pelos microrganismos em CO₂, água, compostos inorgânicos e biomassa (Liu *et al.* 1994). Com alguns poluentes, a oxidação pode não ser completa e podem-se formar produtos intermédios ainda mais tóxicos que os originais (Tahraoui *et al.* 1994). Por exemplo durante a transformação aeróbica de tricloroetileno, poderá ocorrer a formação de cloreto de vinilo que é um composto altamente tóxico (Devinny e Hodge 1995). Outro dos problemas é a seletividade, ou seja, alguns dos poluentes só são convertidos na presença de certos microrganismos. Os poluentes com menores pesos moleculares, maior solubilidade e estruturas menos complexas são os preferidos deste sistema (Webster *et al.* 1995). Para a biofiltração de fenol em correntes gasosas foram já utilizadas estirpes puras de *Pseudomonas putida* e uma cultura mista de *Pseudomonas sp* (Zilli *et al.* 1993, Zilli *et al.* 1996).

2.1.1.2. Técnicas de Recuperação

Os outros processos utilizados no tratamento de correntes gasosas são os de recuperação, em que os poluentes são apenas transferidos para outra fase, devendo esta ser posteriormente tratada, se necessário; noutras aplicações são simplesmente recuperados, por exemplo por dessorção. Os processos de recuperação de compostos orgânicos de uma corrente gasosa mais comuns são a condensação, a absorção e a adsorção.

2.1.1.2.1. Condensação

A condensação é conseguida através de sistemas de arrefecimento e/ou de pressurização. A condensação é mais eficiente para concentrações de poluente relativamente altas (acima dos 5000 ppm) e com pontos de ebulição acima dos 38 °C, já que para compostos com pontos de ebulição mais baixos os custos dos equipamentos de arrefecimento e pressurização são demasiado altos. A condensação ocorre quando a pressão parcial de um poluente na corrente de gás é igual à pressão de vapor da substância pura a uma dada temperatura e pressão. As substâncias orgânicas podem ser recuperadas e depois reutilizadas noutros processos ao passo que a água deve ser enviada para uma ETAR (Khan e Ghoshal 2000, Baumbach 2012).

2.1.1.2.2. Absorção

A absorção é utilizada para remover poluentes de correntes gasosas (por exemplo ar contaminado) pelo contacto da mesma com um solvente líquido. Qualquer composto solúvel naquele solvente será transferido para a fase líquida. Um sistema de absorção pode operar a caudais de 3500 m³/h a 170 000 m³/h com concentrações de 500 a 5000 ppm do contaminante (Khan e Ghoshal 2000). Este tipo de sistema pode atingir eficiências de remoção de 95-98% (William e Lead 1997). Na torre de absorção pode ser utilizado material de enchimento para melhorar a transferência de massa vapor-líquido (Jennings *et al.* 1985, Khan e Ghoshal 2000).

2.1.1.2.3. Adsorção

A adsorção física acontece quando as moléculas orgânicas são mantidas na superfície e nos poros de um adsorvente por forças de Van der Waals (Ruthven 1984). A escolha do adsorvente depende da aplicação, mas o carvão ativado é, sem dúvida, um dos mais utilizados na recuperação de compostos orgânicos. Sistemas de adsorção em carvão são flexíveis e normalmente o preço de instalação é menor do que outros sistemas (Ruhl 1993, Stenzel 1993). O carvão é um bom adsorvente porque possui uma grande área superficial devido à sua vasta infraestrutura de poros e micro poros. Um dos fatores a ter em conta neste processo é a humidade. O vapor de água presente na corrente gasosa vai competir com os compostos orgânicos pelos centros de adsorção na superfície de carvão e, por isso, níveis de humidade elevados não são desejáveis neste processo (Khan e Ghoshal 2000).

2.1.2. Correntes Líquidas

As águas residuais provenientes da indústria química e petroquímica recebem geralmente um tratamento inicial para remoção de compostos indesejáveis que inclui processos como a sedimentação, a floculação e a filtração. Seguidamente, para o tratamento de efluentes líquidos contendo compostos orgânicos existem processos que apenas transferem o poluente para outra fase, como são o caso de extração por solvente, destilação a vapor, desabsorção (*air-stripping*), adsorção e osmose inversa (bastante cara) e os processos de destruição do poluente que contemplam os processos oxidativos convencionais como o tratamento biológico, a oxidação pela ação do oxigénio ou de outro oxidante como peróxido de hidrogénio, cloro, permanganato de potássio, etc. Os processos de transferência de fase não são tão apelativos pois apenas concentram o poluente numa outra fase, sendo necessário a aplicação de um tratamento posterior. Os processos oxidativos convencionais têm a grande desvantagem de, eventualmente, não serem poderosos o suficiente para oxidar completamente compostos não biodegradáveis e/ou com elevada estabilidade química, e por isso há o risco elevado de serem formados, durante a oxidação, produtos intermediários ainda mais tóxicos que os iniciais (Lamarche e Droste 1989, Gulyas 1992, Andreozzi *et al.* 1999, Busca *et al.* 2008).

De seguida apresenta-se uma breve descrição da desabsorção e do “*wet air oxidation*”, atendendo que o primeiro processo ocorre na configuração selecionada para este estudo, nomeadamente a desabsorção do dióxido de carbono (CO₂) formado durante o processo oxidativo de Fenton (descrito o funcionamento da coluna na seção 2.3.2) e o segundo por ser muito utilizado para degradar compostos fenólicos.

2.1.2.1. Desabsorção

A desabsorção é um processo utilizado no tratamento de correntes líquidas que contêm compostos orgânicos relativamente voláteis. É um processo, em que os compostos orgânicos voláteis (COV's) que são ligeiramente solúveis em água, são transferidos da corrente líquida para uma corrente gasosa. Existem várias formas de promover o contacto entre a corrente líquida contaminada e a corrente gasosa. Geralmente, nas indústrias, esse contacto acontece nas chamadas torres de desabsorção em que as duas correntes se movimentam em contra-corrente. A desabsorção mostrou ser mais eficiente na remoção de compostos orgânicos de baixo peso molecular do que outros processos como a osmose inversa e a adsorção (Al-Dhowalia 1982). Este processo é tanto mais eficaz quanto menor for a solubilidade em água do composto orgânico que se deseja remover e

quanto maior for a temperatura. Este processo apresenta baixa eficiência para compostos fenólicos, uma vez que estes têm geralmente uma elevada solubilidade em água (Lamarche e Droste 1989).

2.1.2.2. Oxidação pela ação do Oxigénio (*Wet Air Oxidation*)

É uma técnica baseada nas propriedades oxidantes do oxigénio. É uma técnica utilizada, especialmente se os poluentes presentes na corrente líquida estão muito diluídos e/ou são demasiado tóxicos para o tratamento biológico (Busca *et al.* 2008). Segundo Luck (1999) as condições típicas para este processo variam entre 180-315 °C e 2-15 MPa com tempos de residência de 15 a 120 minutos, alcançando-se remoções de carbono orgânico total (COT) de 75-90%, sem emissões de NO_x, SO₂ e dioxinas. Ainda segundo este autor, a remoção de fenol é bastante influenciada pela temperatura, pela pressão parcial do oxigénio e pelo pH. A 130 °C e 0,5 MPa, apenas 5% do COT foi removido ao fim de 2 horas, ao passo que a 220°C e 3 MPa a remoção de COT aumentou para 88%. Em relação ao pH, Kolaczowski *et al.* (1999) verificaram que a pH menor que 2 e a pH entre 7-10 não existiu oxidação do fenol a uma temperatura de 200 °C e a uma pressão total de 3 MPa, ao passo que a pH 2-7 e maior que 10 houve uma significativa destruição de fenol.

Uma completa mineralização da corrente líquida não é geralmente alcançada, visto que compostos de baixo peso molecular tais como acetaldeído, ácido acético, metanol e etanol são resistentes à oxidação. O facto de se operar a altas temperaturas e pressões torna esta técnica cara e complexa e por isso nas últimas décadas têm-se feito vários estudos com catalisadores para acoplar ao processo e assim tentar amenizar este problema (Luck 1996, Bhargava *et al.* 2006).

De modo a ultrapassar as desvantagens dos processos anteriormente descritos, muito recentemente têm-se vindo a aplicar processos oxidativos avançados no tratamento de correntes líquidas. Estes processos são destrutivos e altamente eficientes na remoção de compostos refratários e tóxicos. Na seção abaixo faz-se uma breve descrição desses processos.

2.2. Processos de Oxidação Avançados

Os tratamentos clássicos muitas vezes não são suficientes para gerar águas com níveis aceitáveis de poluentes (Mantzavinos e Psillakis 2004, Lafi e Al-Qodah 2006). Muitas vezes, outros tratamentos são necessários para atingir esse objetivo como é o caso dos processos de oxidação avançados (POA's), os quais são recomendados quando os poluentes possuem uma elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (Poyatos *et al.* 2010). Independentemente do processo oxidativo avançado, todos eles têm em comum o facto de formarem e tirarem partido da grande capacidade oxidativa do radical hidroxilo, que a seguir ao flúor é a espécie com maior

potencial de oxidação (2,8 eV). Estes radicais são altamente reativos, não seletivos e atacam a maioria das moléculas orgânicas, originando preferencialmente CO₂, H₂O e iões inorgânicos, ou pelo menos transformam esses compostos orgânicos poluentes em produtos menos tóxicos – subprodutos de oxidação (Skoumal *et al.* 2006, Rosenfeldt *et al.* 2007). Este ataque pode ser feito pela adição do radical (equação 1), abstração do hidrogénio (equação 2) e/ou transferência de eletrões (equação 3) (Stasinakis 2008).



Existe um grande número de POA's disponíveis (Tabela 1). Muitos deles utilizam uma combinação de agentes oxidantes (H₂O₂ e O₃) com catalisadores (nomeadamente iões metálicos) e radiação (ultravioleta e/ou visível). Nos processos homogêneos, o catalisador encontra-se dissolvido em solução, formando assim uma só fase, ao passo que nos processos heterogêneos o catalisador encontra-se numa fase diferente – fase sólida. Diferentes POA's foram já empregues com sucesso no tratamento de soluções aquosas contendo *p*-nitrofenol (Trapido e Kallas 2000, Di Paola *et al.* 2003, Zhang *et al.* 2003, Daneshvar *et al.* 2007, Zhang *et al.* 2007, Gu *et al.* 2008, Yang *et al.* 2010, Zhao *et al.* 2010, Khatamian *et al.* 2012) e em particular o processo Fenton conforme abaixo descrito – secção 2.2.1.

Tabela 1- Alguns dos principais processos de oxidação avançados. Adaptado de (Poyatos *et al.* 2010).

Homogêneos		Heterogêneos
<u>Com radiação</u>	<u>Sem radiação</u>	Foto-catálise heterogênea (Catalisador/UV/H ₂ O ₂)
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	Ozonização Catalítica
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ em meio alcalino	Ozonização Foto-Catalítica
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	Fenton heterogêneo
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (foto-Fenton)		
O ₃ /Ultra-sons		
Electro-Fenton		

De todos os processos oxidativos acima mencionados ir-se-á seguidamente apresentar, de forma sucinta, a reação de Fenton, atendendo a que este processo foi o selecionado para degradar o composto alvo de estudo, devido ao facto de ser um procedimento simples, seguro, barato e eficaz na remoção de compostos orgânicos. Além disso, opera em condições moderadas de temperatura (ambiente) e pressão (atmosférica).

2.2.1. Processo Fenton

A história do processo Fenton começou em 1894 quando Henry J. Fenton afirmou que o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) podia ser ativado por sais de ferro (II) para oxidar ácido tartárico (Fenton 1894). A partir dos anos 80, o número de pesquisas relacionadas com o Fenton para o tratamento de efluentes contaminados cresceu fortemente. Os reagentes de Fenton são o peróxido de hidrogénio e o ferro. É sabido que o H_2O_2 , quando comparado com outros oxidantes, é mais barato, seguro, fácil de manusear e não acarreta uma ameaça para o meio ambiente uma vez que se decompõe facilmente em água e oxigénio, e o ferro é também barato e seguro para o meio ambiente em concentrações moderadas (Pignatello *et al.* 2006). O mecanismo de reação de Fenton proposto por Barb *et al.* (1949 e 1951), na ausência de um composto orgânico, compreende as seguintes reações:



Segundo Pignatello *et al.* (2006), o processo Fenton dá-se pelo conjunto cíclico das equações (4-8). O oxidante desejado é o radical hidroxilo formado pela reação 4, combinando um sal de Fe (II) com H_2O_2 . Mas esta reação pode gerar uma grande quantidade de Fe (III) que pode precipitar, com o aumento de pH, sob a forma de oxi-hidróxidos de ferro o que gera as indesejáveis lamas industriais. Utilizando o ferro num suporte ajuda a minimizar este efeito. Paralelamente dá-se a reação 5 de regeneração do Fe (II) e a formação do radical hidroperoxilo que possui um poder oxidativo muito menor que o radical hidroxilo (Legrini *et al.* 1993). Esta reação é bastante mais lenta que a reação anterior, podendo por isso ser o passo limitante da reação. O radical hidroxilo é

sequestrado pelo Fe (II) e H₂O₂ (nas equações 6 e 7, respetivamente), sendo estas reações indesejáveis.

O processo Fenton é influenciado por alguns fatores, tais como pH, concentração de ferro e de peróxido de hidrogénio e temperatura (para um dado efluente a tratar). De seguida apresenta-se resumidamente uma explicação para o efeito de cada variável no processo.

2.2.1.1. Influência do pH

Vários estudos apontam para um pH ótimo de operação de cerca de 3. Abaixo deste valor a eficiência do processo Fenton decresce porque o H₂O₂ reage com o H⁺ formando o ião peroxónio (H₃O₂⁺); por outro lado, a concentração de Fe³⁺, responsável pela continuidade da reação de Fenton, é diminuta pois está presente em solução Fe(OH)₂⁺ e Fe(OH)²⁺ (Pignatello 1992). Para pH de cerca de 4 o Fe²⁺ forma complexos (Benitez *et al.* 2001), sendo que a pH a partir de 5, o ferro começa a precipitar na forma de Fe(OH)₃, diminuindo assim a capacidade de catalisar a reação de decomposição do peróxido de hidrogénio no radical hidroxilo (Pignatello *et al.* 2006, Handa *et al.* 2013). Por outro lado, a pH elevado o peróxido decompõe-se em água e oxigénio (equação 9) (Szpyrkowicz *et al.* 2001).



2.2.1.2. Efeito da Temperatura

Um aumento de temperatura pode promover a formação dos radicais hidroxilo, uma vez que a constante cinética aumenta com o aumento da temperatura (lei de Arrhenius), particularmente entre 30-40 °C (Flaherty e Huang 2003), tal como aumenta a constante cinética de oxidação da matéria orgânica pelos radicais. Mas para temperaturas mais elevadas, geralmente a partir de 40-50 °C, dá-se a decomposição de H₂O₂ em H₂O e O₂ (equação 9), diminuindo assim a quantidade H₂O₂ disponível em solução (Guo *et al.* 2011, Samet *et al.* 2012). Desta forma, é frequente observar-se uma gama ótima onde o desempenho do processo é máximo.

2.2.1.3 Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogénio

É a par da concentração de ferro o parâmetro mais importante na reação de Fenton (Handa *et al.* 2013). Um aumento da concentração de H₂O₂ tem uma influência positiva na formação dos radicais hidroxilo mas a partir de uma certa dosagem o efeito contrário pode ocorrer devido às

reações de “*scavenging*” indesejáveis do radical hidroxilo com o excesso de H_2O_2 (equação 7), diminuindo assim a quantidade do radical hidroxilo disponível (Liu *et al.* 2010, Zhan *et al.* 2013).

2.2.1.4. Influência da Concentração de Catalisador

Um aumento da concentração inicial de Fe^{2+} é benéfico para a reação de Fenton, pois vai existir mais ferro em solução para servir de catalisador e gerar os radicais hidroxilo a uma velocidade maior. Porém, um excesso de ião ferroso pode inibir a reação atendendo ao facto destes iões poderem reagir com os radicais hidroxilo, como é mostrado na equação (6) (Zhan *et al.* 2013). Desta forma, e tal como para a dose de oxidante, é usual observar-se uma dosagem ótima de catalisador para a qual o desempenho do processo é maximizado, cujo valor depende no entanto do composto/efluente a tratar e das restantes condições operatórias empregues.

2.2.1.5. Aplicação do Processo Fenton na Degradação de *p*-Nitrofenol

Nesta seção apresentam-se, resumidamente, alguns estudos reportados na literatura que aplicaram a reação de Fenton para degradar *p*-nitrofenol.

Kavitha e Palanivelu (2005) estudaram a oxidação de 4-nitrofenol em solução aquosa (1,43 mM) e reportaram uma mineralização máxima de 32% ao fim de 120 minutos, utilizando uma concentração de H_2O_2 de 17,3 mM e uma concentração de Fe^{2+} de 0,45 mM. No final da reação foram detetados ácidos carboxílicos de cadeia curta em solução, principalmente ácido acético e ácido oxálico.

Goi e Trapido (2002) analisaram a remoção de diferentes nitrofenóis em solução aquosa por diferentes técnicas de oxidação avançada (Fenton, foto-Fenton e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) e concluíram que o processo Fenton foi o processo com melhores resultados em termos de eficiência de remoção de 4-nitrofenol/custo total. A toxicidade da solução aquosa foi medida no final do processo Fenton e foi reportada pelos autores como sendo nula.

Trapido e Kallas (2000) reportaram a remoção total de 4-nitrofenol de uma solução aquosa (0,4 mM) com pH inicial igual a 3 em apenas 30 segundos de reação, utilizando concentrações de 10 mM de H_2O_2 e 0,4 mM de Fe^{2+} (rácio molar H_2O_2 :*p*-nitrofenol: Fe^{2+} de 25:1:1).

Ma *et al.* (2000) reportaram uma remoção de cerca de 65% de 4-nitrofenol em solução aquosa (1 mM) a pH 3 ao fim de 5 minutos de reação, utilizando concentrações de 5 mM de H_2O_2 e 5 mg/L de Fe^{2+} (rácio molar H_2O_2 :*p*-nitrofenol: Fe^{2+} de 5:1:0,18). A remoção do carbono orgânico dissolvido (COD) foi de apenas 24%, e mesmo duplicando as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , a remoção do COD manteve-se baixa (30%).

Mesmo com o elevado poder oxidativo dos POA's, a maior parte das vezes a mineralização total dos compostos orgânicos não é alcançada e, por vezes, alguns dos compostos intermediários formados são tóxicos. Alguns autores estudaram a formação de intermediários na degradação de *p*-nitrofenol pelos POA's, incluindo o processo Fenton, e reportaram que alguns dos principais compostos formados eram o *p*-nitrocatecol (PNC), a hidroquinona (HQ), a *p*-benzoquinona (PBQ) e ácidos carboxílicos como o ácido oxálico e o ácido fumárico (Du *et al.* 2006, Herrera-Melián *et al.* 2012, Tasseroul *et al.* 2012).

2.2.2. Processo Foto-Fenton

O Processo foto-Fenton é uma melhoria ao processo Fenton através da utilização de radiação UV-visível. Este processo é mais rápido e permite reduzir o consumo dos reagentes, uma vez que a formação do radical hidroxilo ocorre por três diferentes mecanismos: (i) pela decomposição do peróxido de hidrogénio com o catalisador Fe^{2+} (equação 4), (ii) pela decomposição do peróxido de hidrogénio através da incidência da radiação ultravioleta com $\lambda < 360\text{-}365\text{ nm}$ (equação 10), (iii) pela regeneração do Fe^{2+} pela equação 11 ou por fotólise de hidróxidos de ferro (III) (equação 12), devido à utilização de radiação de comprimentos de onda compreendidos entre $290 < \lambda < 410\text{ nm}$. O complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é predominante em condições ácidas (pH entre 2 e 3) e apresenta um papel importante no processo foto-Fenton, uma vez que é o composto com maior capacidade para formar radicais hidroxilo através da absorção de radiação UV/visível. Quando complexos de ferro estão presentes em solução, a fotólise do peróxido de hidrogénio (equação 10) tem um contributo diminuto na formação dos radicais hidroxilo. Finalmente, a equação 13 ainda se refere à regeneração do Fe^{2+} pela fotólise dos complexos formados entre os compostos orgânicos (ou os seus intermediários) com Fe^{3+} (Rodrigues *et al.* 2013).



Geralmente os valores de pH devem estar entre 2,6 e 3 para a melhor *performance* do sistema (Poyatos *et al.* 2010).

Herrera-Melián *et al.* (2012) obtiveram um aumento de 41,4% para 79,4% na redução do COT de uma solução contendo *p*-nitrofenol utilizando uma lâmpada UV (60W, 365 nm) acoplada ao processo Fenton.

Kavitha e Palanivelu (2005) concluíram que a utilização de uma lâmpada UV (150 W, 254 nm) acoplada ao sistema Fenton permitiu um aumento de 32% para 92% na mineralização total de uma solução contaminada com *p*-nitrofenol.

Trapido e Kallas (2000) concluíram que na remoção de uma solução aquosa de *p*-nitrofenol (0,4 mM), a utilização de uma lâmpada UV (a 254 nm) teve um efeito muito positivo para concentrações muito baixas dos reagentes, triplicando a velocidade de degradação do composto. Contudo, para concentrações ótimas de H₂O₂ e Fe²⁺ (10 mM e 0,4 mM, respetivamente), não foram verificadas melhorias com a utilização da lâmpada para a remoção de nitrofenol.

2.3. Colunas de Borbulhamento

Uma coluna de borbulhamento tem como função colocar em contacto uma corrente gasosa com uma fase líquida. É basicamente e geralmente um vaso cilíndrico vertical que contém um líquido (ou uma suspensão líquido-sólido), sendo a fase gasosa injetada na base da coluna na forma de bolhas (Kantarci *et al.* 2005). As colunas de borbulhamento são largamente utilizadas na indústria petroquímica e bioquímica em processos químicos que envolvem reações como a oxidação, hidrogenação, polimerização e em processos industriais como a absorção, fermentação e tratamentos químicos e biológicos de água (Shah *et al.* 1982, Prakash *et al.* 2001). Este tipo de equipamento permite excelentes coeficientes de transferência de calor e massa, fatores importantes para não existirem gradientes dentro da coluna. Como este tipo de reator não possui partes móveis, tornam bastante mais baixos os custos de operação e manutenção quando comparado com outros tipos de reator (Furusaki 2001). A corrente gasosa é introduzida na base da coluna através de um dispersor de gás, podendo este ser simples ou um prato difusor com vários orifícios (Kato *et al.* 2015). A coluna pode operar em contínuo, se a fase líquida e a fase gasosa forem alimentadas à coluna continuamente, ou em semi-descontínuo, se o fluxo de gás é alimentado continuamente e a fase líquida em descontínuo (Kantarci *et al.* 2005). No modo contínuo, o movimento do líquido pode ser ascendente (co-corrente) ou descendente (contracorrente) e a velocidade superficial do líquido tem de ser bastante mais baixa que a velocidade superficial do gás (Pino *et al.* 1992).

As colunas de borbulhamento industriais operam normalmente com um rácio altura/diâmetro de pelo menos 5, mas em aplicações bioquímicas este valor varia normalmente de 2 a 5 (Degaleesan *et al.* 2001).

Relativamente ao escoamento dentro da coluna, ele é classificado de acordo com a velocidade superficial do gás. Três tipos de escoamentos são normalmente observados (ver Figura 2): homogéneo, heterogéneo (ou turbulento) e o chamado “slug” (Hyndman *et al.* 1997). O escoamento homogéneo é obtido a baixas velocidades da fase gasosa, menos de 5 cm/s em modo semi-descontínuo (Hills 1974). As bolhas formadas têm tamanhos pequenos e uniformes e distribuem-se uniformemente ao longo da coluna (Hyndman *et al.* 1997). A velocidades superiores a 5 cm/s começa a formar-se o escoamento turbulento que é caracterizado pelo fenómeno de coalescência dando-se a formação de bolhas de maiores dimensões com tempos de residência menores que ascendem ao longo do centro da coluna (Schumpe e Grund 1986). De uma maneira geral, o regime turbulento é observado em colunas de maior diâmetro e a transferência de massa gás-líquido é menor neste regime quando comparado com o regime homogéneo (Schumpe e Grund 1986, Hyndman *et al.* 1997). O escoamento denominado “slug” foi apenas observado em colunas laboratoriais pequenas com grandes caudais de corrente gasosa e caracteriza-se pela formação de bolhas de grande dimensão de forma alongada que ocupam praticamente toda a secção transversal da coluna (Hyndman *et al.* 1997).

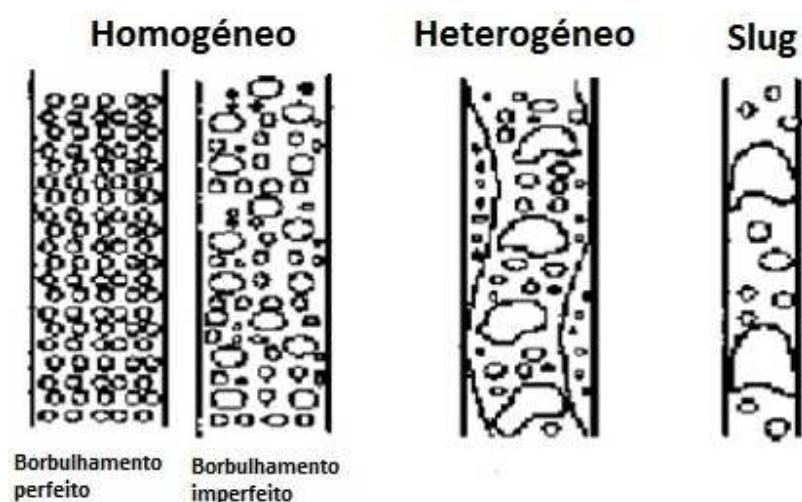


Figura 2 - Tipos de escoamento numa coluna de borbulhamento. Adaptado de (Kantarci *et al.* 2005).

2.3.1. Transferência de Massa

Em colunas de borbulhamento, a transferência de massa é o parâmetro mais importante do processo (Kantarci *et al.* 2005). A taxa global de transferência de massa por unidade de volume da dispersão é governada pelo coeficiente volumétrico de transferência de massa do lado do líquido ($K_L a$), isto considerando desprezável a resistência do lado do gás (Kantarci *et al.* 2005). Nestes

tipos de equipamentos, a variação do $K_L a$ deve-se principalmente a variações da área específica (a) (Fan *et al.* 1985). Assumindo bolhas esféricas, a área específica da interface gás-líquido está relacionada com o “*holdup*” do gás, fração de volume da fase gasosa que é ocupada pelas bolhas de gás (ϵ), e com o diâmetro médio de Sauter (d_s) pela seguinte equação (Daly *et al.* 1992):

$$a = \frac{6\epsilon}{d_s} \quad (14)$$

Os estudos existentes centram-se principalmente no fator $K_L a$ em conjunto, isto é, há muito poucos estudos sobre a influência da área específica e do coeficiente de transferência de massa do lado do líquido (K_L) em separado, o que dificulta o entendimento sobre o processo de transferência de massa (Kantarci *et al.* 2005). Existem vários estudos sobre transferência de massa em colunas de borbulhamento com correlações para prever o $K_L a$ (Akita e Yoshida 1973, Shah *et al.* 1982, Schumpe e Deckwer 1987, Kang *et al.* 1999).

Vários autores (Behkish *et al.* 2002, Krishna e Van Baten 2003, Verma e Rai 2003), nos seus estudos, concluíram que o $K_L a$ aumentava com o aumento da velocidade do gás.

As propriedades quer da fase líquida, quer da gasosa, afetam também a transferência de massa. Estudos com meios viscosos mostraram que o valor de $K_L a$ diminui com o aumento da viscosidade do líquido, devido ao facto de altas viscosidades originarem menores áreas superficiais de contacto gás-líquido (Behkish *et al.* 2002, Verma and Rai 2003). Schumpe e Deckwer (1987) observaram que o $K_L a$ aumenta com o aumento da densidade do gás. Por outro lado, Muller e Davidson (1995) reportaram que os valores de $K_L a$ aumentam na presença de surfactantes devido à criação de bolhas pequenas e à redução da coalescência, ao passo que outros autores (Koide *et al.* 1984, Behkish *et al.* 2002) concluíram que os valores de $K_L a$ diminuíram com o aumento da concentração de sólidos.

As propriedades e em particular as dimensões das bolhas são outro fator crítico, havendo vários estudos (FUKUMA *et al.* 1987, Behkish *et al.* 2002, Krishna e Van Baten 2003) que apontam que para colunas de borbulhamento industriais, a presença de bolhas pequenas é preferencial para se obterem maiores taxas de transferência de massa.

Vários estudos concluíram que existe um efeito significativo da pressão de operação sobre o $K_L a$. Wilkinson *et al.* (1994) trabalharam numa gama de 0,1-0,4 Mpa e Dewes *et al.* (1995), Behkish *et al.* (2002) trabalharam numa gama de 0,1-0,8 MPa e todos eles concluíram que o aumento da pressão provocou um aumento nos valores de $K_L a$.

2.3.2. Aplicação de Processos Oxidativos Avançados em Colunas de Borbulhamento

A absorção física apenas transfere os contaminantes da corrente gasosa para a fase líquida, sendo necessário tratar essa corrente posteriormente. A aplicação de um POA em coluna de borbulhamento resolve esses problemas porque os contaminantes presentes na corrente gasosa são absorvidos, transferidos para a fase líquida e removidos nesta fase por reações de oxidação. A degradação dos poluentes neste tipo de sistemas envolve portanto uma transferência de massa gás-líquido simultaneamente com reações químicas via radicais hidroxilo entretanto formados (Figura 3). O mecanismo de tratamento na coluna de borbulhamento envolve 3 etapas abaixo descritas (Handa *et al.* 2013):

- 1) Transferência de massa dos contaminantes da fase gasosa para a fase líquida: Os poluentes são transferidos da corrente gasosa para a fase líquida. A taxa de absorção é proporcional à força diretriz responsável pela transferência de massa na fase líquida. Por outras palavras, a transferência de massa é tanto maior quanto maior for a diferença de concentração do poluente na interface gás-líquido e a concentração no líquido. As reações de Fenton irão reduzir a concentração do poluente na fase líquida, aumentando assim a força motriz de transferência de massa.
- 2) Geração dos radicais: Os radicais hidroxilo são gerados na fase líquida por um dos processos de oxidação avançados anteriormente descritos, neste caso (Figura 3) é o processo Fenton.
- 3) Degradação oxidativa dos compostos orgânicos dissolvidos: Os compostos orgânicos dissolvidos são oxidados na fase líquida pelo ataque não seletivo dos radicais hidroxilo, originando, preferencialmente, CO₂, água e outras substâncias inorgânicas.

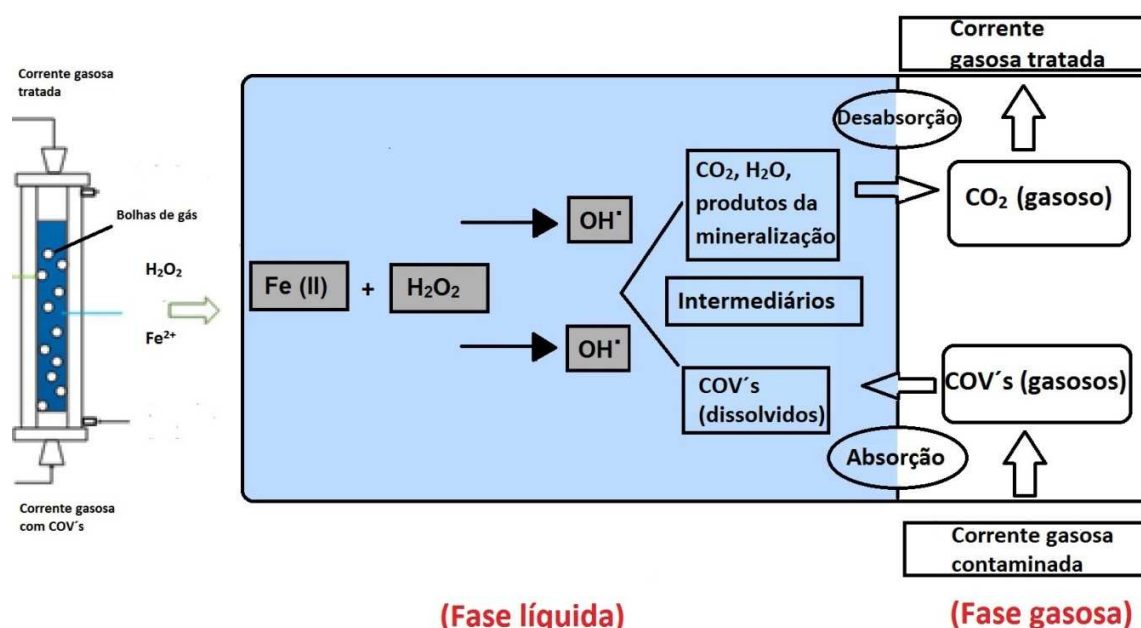


Figura 3 - Esquema da degradação de COVs numa coluna de borbulhamento pelo processo Fenton. Esquema dos principais processos na fase gasosa e fase líquida. Adaptado de (Handa *et al.* 2013)

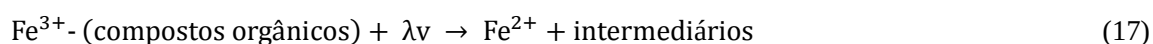
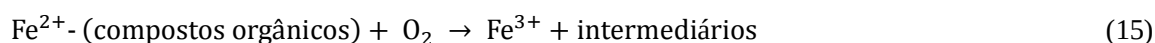
Convém realçar que o uso de colunas de borbulhamento para este fim, ou seja, tratamento de efluentes quando acopladas a POA's, permite o tratamento de correntes gasosas (conforme acima descrito – Figura 3) mas também o tratamento simultâneo de correntes gasosas e líquidas. Noutras configurações é possível tratar apenas a corrente líquida (caso da ozonização, em que os poluentes estão na fase líquida e o oxidante – ozono – é alimentado a partir da corrente gasosa).

2.3.2.1. Estudos da aplicação de processos tipo Fenton e/ou foto-Fenton em colunas de Borbulhamento

Alguns estudos têm sido feitos para estudar a remoção de poluentes orgânicos utilizando colunas de borbulhamento juntamente com o processo Fenton/foto-Fenton conforme se descreve ao longo desta secção.

Handa *et al.* (2013), avaliaram a remoção de tolueno de uma corrente gasosa numa coluna de borbulhamento (1,40 m de altura e 0,098 m de diâmetro) pelo processo de foto-Fenton (3 lâmpadas UV de 40 W de potência a emitirem a 352 nm). O processo foi realizado em semi-descontínuo, ou seja, a parte líquida com cerca 7 litros de volume contendo água e os reagentes de Fenton, foi adicionada à coluna em descontínuo, ao passo que a corrente gasosa foi adicionada

continuamente à coluna com um caudal de 5 L/min. Os valores da temperatura e a concentração de entrada de tolueno foram mantidos constantes, a 298 K e 0,25 g/m³, respetivamente. Os autores avaliaram o efeito da dose de H₂O₂ na gama de 0-600 mg/L e os restantes parâmetros foram mantidos constantes. Na ausência de H₂O₂, (mas com radiação UV e Fe²⁺), depois de a água atingir a saturação (100 minutos de reação), 20% de tolueno foi removido da corrente gasosa (Figura 4 - linha preta). Os autores explicam que essa remoção se deveu ao ciclo *redox* do ferro (equações 12, 15, 16 e 17) que permitiu a formação de pequenas quantidades do radical hidroxilo.



Afirmam também que na ausência em simultâneo de H₂O₂, radiação UV e Fe²⁺, o processo seria controlado apenas pela absorção física e por isso depois de a água estar saturada com tolueno, não haveria qualquer remoção do composto da corrente gasosa.

A eficiência máxima de remoção (92%) ocorreu para uma concentração de H₂O₂ de 150 mg/L, sendo que concentrações superiores a 300 mg/L não tiveram efeitos significativos. Concentrações muito elevadas de H₂O₂ promoveram a existência de reações laterais prejudiciais para o processo, conhecidas como reações de *scavenging* dos radicais hidroxilo (Equação 7).

No que diz respeito à dose de catalisador, esta foi variada de 0-50 mg/L; os autores verificaram um enorme aumento na eficiência de remoção com o aumento da dosagem de ferro até aos 10 mg/L, conseguindo-se uma eficiência de remoção de cerca de 95% (Handa *et al.* 2013). A aplicação de doses superiores de ferro não provocou aumentos significativos na eficiência de remoção de tolueno uma vez que um excesso de iões ferrosos pode inibir o processo, devido ao facto de estes poderem “captar” pelo menos parte dos radicais hidroxilo (Equação 6)

Outro parâmetro estudado foi o efeito da intensidade da radiação, onde os autores variaram o número de lâmpadas ligadas. Os resultados obtidos permitiram concluir que com uma lâmpada ligada, ou seja com 40 W, a eficiência de remoção aumentou de 53% para 90% comparativamente com o processo Fenton (sem radiação) e que o facto de se ligarem mais lâmpadas não fez aumentar a remoção de tolueno significativamente (Handa *et al.* 2013). O aumento na eficiência com a utilização da lâmpada é expectável, uma vez que uma das limitações do processo Fenton é a lenta regeneração do Fe²⁺ (Equação 5). A utilização da lâmpada permite uma maior regeneração do Fe²⁺ (Equações 11,12 e13), aumentando assim a quantidade de radicais hidroxilo em solução.

No que se refere ao pH, os autores realizaram três experiências com valores de pH igual a 3, 4,9 e 6,7 e os resultados mostraram que a eficiência de remoção baixou drasticamente com o aumento de pH (Handa *et al.* 2013). Os autores afirmam que a pH 4,9 ocorreu uma precipitação parcial do ferro e apenas 20% da dosagem inicial de Fe desempenhou o papel de catalisador. Já a pH 6,7, o Fe precipitou na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, não existindo praticamente Fe^{2+} em solução para desempenhar o papel de catalisador na reação.

De realçar que os valores de eficiência enunciados acima, correspondem aos valores de eficiência máxima durante a reação. Por exemplo, para a concentração de H_2O_2 de 150 mg/L, a eficiência de remoção de 92% corresponde a eficiência durante os primeiros 60 minutos. A partir dos 60/70 minutos, devido ao facto de praticamente não existir mais H_2O_2 em solução, a eficiência de remoção desce abruptamente e passa a ser de 20% (Figura 4- linha contínua vermelha). Para manter o período de remoção máxima de tolueno, seria necessário alimentar continuamente a solução com H_2O_2 (Handa *et al.* 2013).

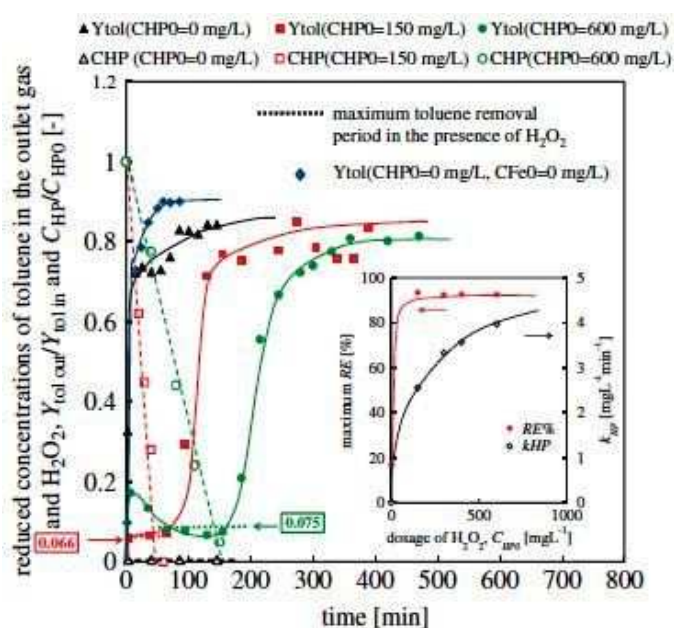


Figura 4- Remoção de tolueno de uma corrente gasosa e consumo de H_2O_2 (linhas tracejadas indicam o período máximo de remoção de tolueno. Retirado de (Handa *et al.* 2013)

No estudo desenvolvido por Tokumura *et al.* (2012), estes investigadores avaliaram a remoção de COV's num "wet scrubber" utilizando o processo foto-Fenton. Foi demonstrada a importância da absorção química (absorção em simultâneo com o processo foto-Fenton face à absorção física, na degradação de tolueno (Figura 5).

Foi também estudada a influência da concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 (Figura 6a e 6b). A remoção de tolueno aumentou, de uma maneira geral, com o aumento da dosagem de Fe^{2+} e de

H_2O_2 , embora esse aumento vá diminuindo gradualmente para maiores concentrações dos reagentes, sendo que uma concentração excessiva de Fe^{2+} (50 mg/L) levou a uma diminuição da eficácia de remoção. Isto deve-se ao facto de um excesso de ião ferroso reagir com os radicais hidroxilo em solução (Equação 6), diminuindo assim a eficiência na oxidação.

A eficiência máxima alcançada foi de 61%, para uma só passagem com tempo de residência de 17 segundos. A eficiência de remoção foi praticamente constante ao longo do tempo, desde que existisse H_2O_2 em solução.

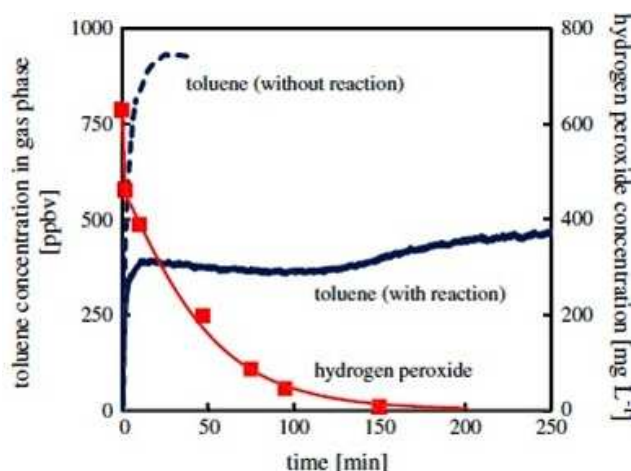


Figura 5 - Remoção de gás tolueno pela reação de foto Fenton (concentração inicial de tolueno = 930 ppbv; concentração inicial de ferro = 20 mg/L; concentração inicial de peróxido de hidrogénio = 630 mg/L). Retirado de (Tokumura *et al.* 2012).

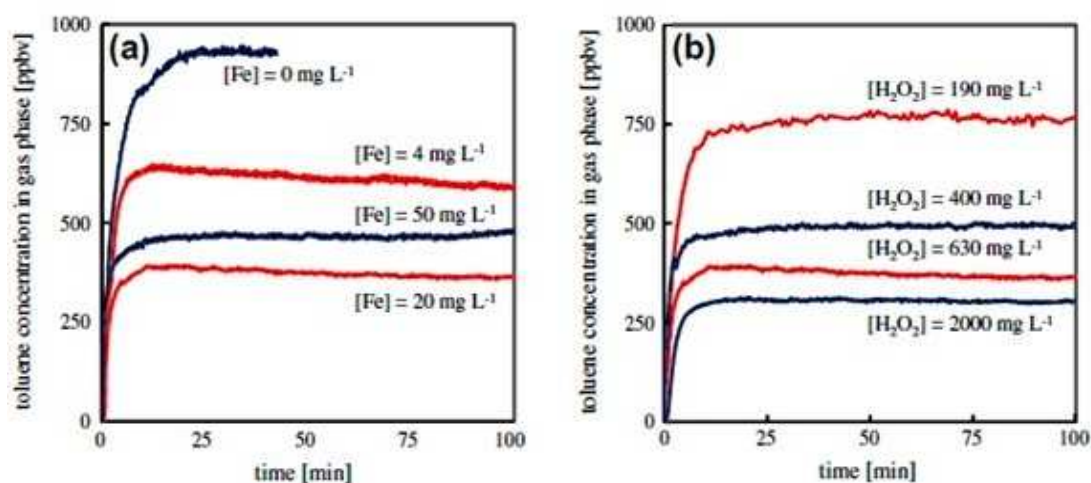


Figura 6- Efeito dos parâmetros experimentais na remoção de tolueno: (a) concentração inicial de ferro (concentração de tolueno na corrente gasosa de entrada = 930 ppbv; concentração inicial de peróxido de hidrogénio = 630 mg/L) e (b) concentração inicial de peróxido de hidrogénio (concentração de tolueno na corrente gasosa de entrada = 930 ppbv; concentração inicial de ferro = 20 mg/L). Retirado de (Tokumura *et al.* 2012).

Paralelamente, neste mesmo estudo, analisou-se a remoção de diferentes compostos orgânicos em correntes gasosas: tolueno e acetaldeído (Figura 7a) e p-xileno com butanol e etilbenzeno (Figura 7b).

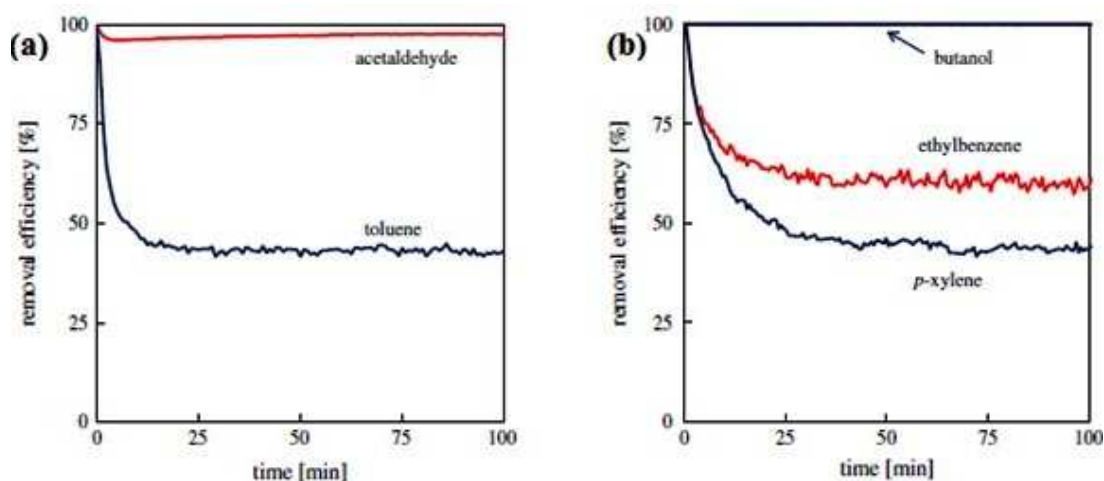


Figura 7- (a) Remoção de uma mistura gasosa (tolueno e acetaldeído) por reação de Foto Fenton (concentração inicial de tolueno = 780 ppbv; concentração inicial de acetaldeído = 1480 ppbv; concentração inicial de ferro = 2 mg/L; concentração inicial de peróxido de hidrogénio = 630 mg/L; caudal de gás = 700 mL/min) e (b) remoção dos principais componentes voláteis de “*melanine coating*” (butanol, etilbenzeno e p-xileno) por reação de Foto Fenton (concentração inicial de butanol = 2500 ppbv; concentração inicial de etilbenzeno = 150 ppbv; concentração inicial de p-xileno = 1725 ppbv; concentração inicial de ferro = 20 mg/L; concentração inicial de peróxido de hidrogénio = 630 mg/L; caudal de gás = 700 mL/min. Retirado de (Tokumura *et al.* 2012).

Tokumura *et al.* (2008) estudaram a degradação de tolueno numa coluna de borbulhamento em semi-descontínuo (7 litros de volume) pelo processo foto-Fenton. A corrente gasosa tratada era constituída por ar e tolueno com um caudal de entrada de 5 L/min e o pH inicial da solução era de 3. Os resultados obtidos mostraram que o processo foto-Fenton aumentou a eficácia de remoção de tolueno comparativamente com a absorção física (Figura 8, ver curvas assinaladas com C que indicam a concentração na fase líquida com e sem reação). De facto, os autores verificaram que na absorção física, ao fim de 150 minutos, dá-se a saturação da água pelo tolueno. A partir desse momento, todo o tolueno que entrava na corrente gasosa não era absorvido.

Quando ocorre o processo foto-Fenton, os autores alcançaram, nos primeiros 95 minutos de reação, 87% de remoção do poluente (avaliado pela remoção da corrente gasosa, dados a azul). A partir dos 150 minutos, observaram o abaixamento na eficiência de remoção devido ao consumo de peróxido de hidrogénio, e a partir dos 250 minutos a eficiência de remoção de tolueno da corrente gasosa é nula, por não existir mais H_2O_2 em solução. A concentração de saturação de tolueno na fase líquida (0,53 mg/L) é menor do que aquela verificada na absorção física (0,90 mg/L) devido à formação de intermediários (dados a vermelho na figura).

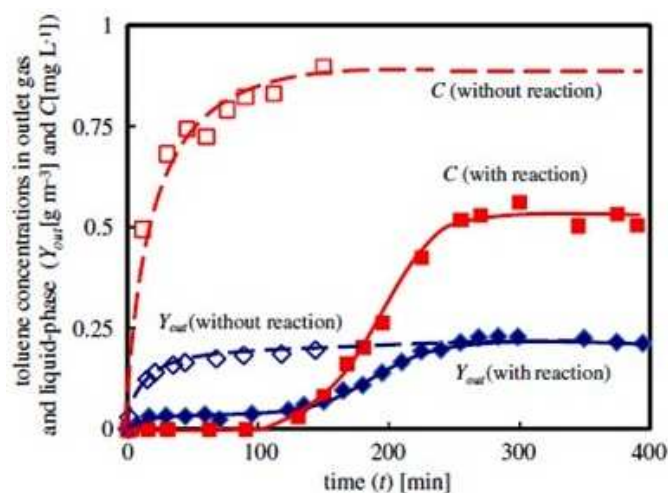


Figura 8- Comparação entre a absorção química pela reação de foto-Fenton e absorção física ($Q = 5 \text{ L/min}$; $Y_{\text{entrada}} = 0,23 \text{ g/m}^3$; concentração inicial de peróxido de hidrogénio e ferro = 400 mg/L e 5 mg/L , respetivamente. Retirado de (Tokumura *et al.* 2008)

Os mesmos autores estudaram também o efeito da concentração de tolueno (Tokumura, Nakajima *et al.* 2008), e concluíram que grandes concentrações de tolueno na corrente gasosa de entrada suprimiram a reação de foto-Fenton. No ensaio em que a concentração do poluente na corrente gasosa foi muito alta, a velocidade da reação de foto-Fenton não conseguiu acompanhar o ritmo da transferência de massa gás-líquido, o que resultou numa acumulação de tolueno dissolvido na fase líquida e posterior saturação desta, o que diminuiu drasticamente a eficiência do processo (Figura 9a, 9b e 9c).

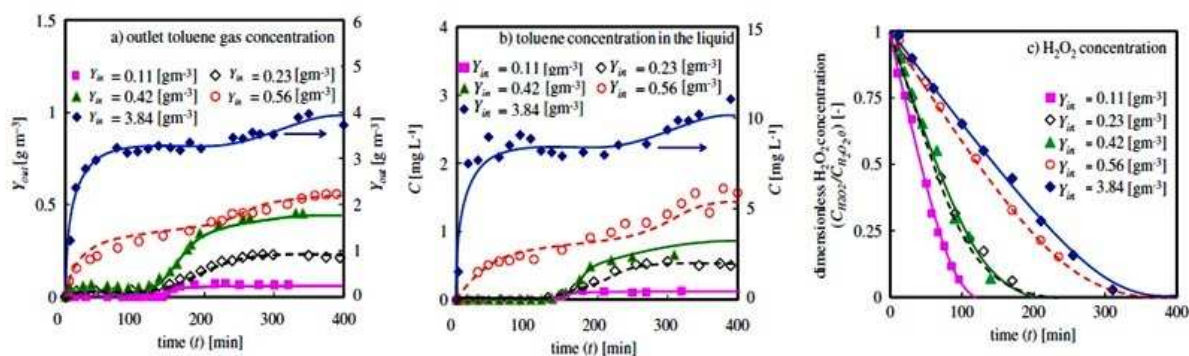


Figura 9 - Efeito da concentração de tolueno no gás de entrada na/a) concentração de tolueno à saída; b) concentração de tolueno no líquido de absorção; c) consumo de H_2O_2 . Retirado de (Tokumura *et al.* 2008).

Outros investigadores estudaram a remoção de diclorometano através do processo Fenton e foto-Fenton. Primeiro experimentaram remover o diclorometano utilizando três situações reacionais diferentes (radiação UV; radiação UV + Fe(II); radiação UV + H₂O₂) e não tiveram sucesso, o que significou que os reagentes de Fenton poderiam ser essenciais para a oxidação deste contaminante. De seguida, compararam a remoção de diclorometano pelo processo Fenton e pelo processo foto-Fenton e concluíram que o segundo foi mais eficaz que o primeiro. Isto deveu-se ao facto de, no processo Fenton, o ferro II rapidamente se converteu em Fe(III) mas não foi capaz de regenerar a um ritmo aceitável, e o poluente foi-se acumulando à medida que era absorvido na fase líquida. Pelo processo de foto-Fenton, o processo melhorou, tendo-se conseguido remoções de 65% de diclorometano (Feitz *et al.* 2002).

Conclui-se portanto que é crucial o desenvolvimento de investigação nesta área, pois a degradação de compostos orgânicos numa coluna de borbulhamento utilizando o processo Fenton/foto-Fenton é muito pouco reportada na literatura mas bastante promissora.

3. Descrição Técnica

3.1. Descrição da Instalação

As experiências de degradação do *p*-nitrofenol por processo Fenton decorreram na coluna de borbulhamento representada na Figura 10a. A coluna é feita de acrílico, tem 1,40 m de altura e 9,8 cm de diâmetro interno. Na base da coluna existe uma placa dispersora de gás composta por 9 orifícios, cada um deles com 0,5 mm de diâmetro. A coluna possui ainda três pontos de colheita da amostra do efluente líquido situados a 0,5, 0,7 e 0,9 metros medidos a partir da base da mesma.

Na Figura 10b pode ver-se uma foto da bomba de ar comprimido (*Aqua medic, Mistral 2000*) e dos rotâmetros (*Ohmega FL -2015*) usados para medição de caudal. A bomba de insuflação de ar tem capacidade para debitar um caudal de 1600 L/h. Entre a bomba e a coluna existem dois rotâmetros que medem o caudal de ar que irá entrar na coluna.

Para uma melhor compreensão da instalação, apresenta-se na Figura 11, um esquema da mesma.

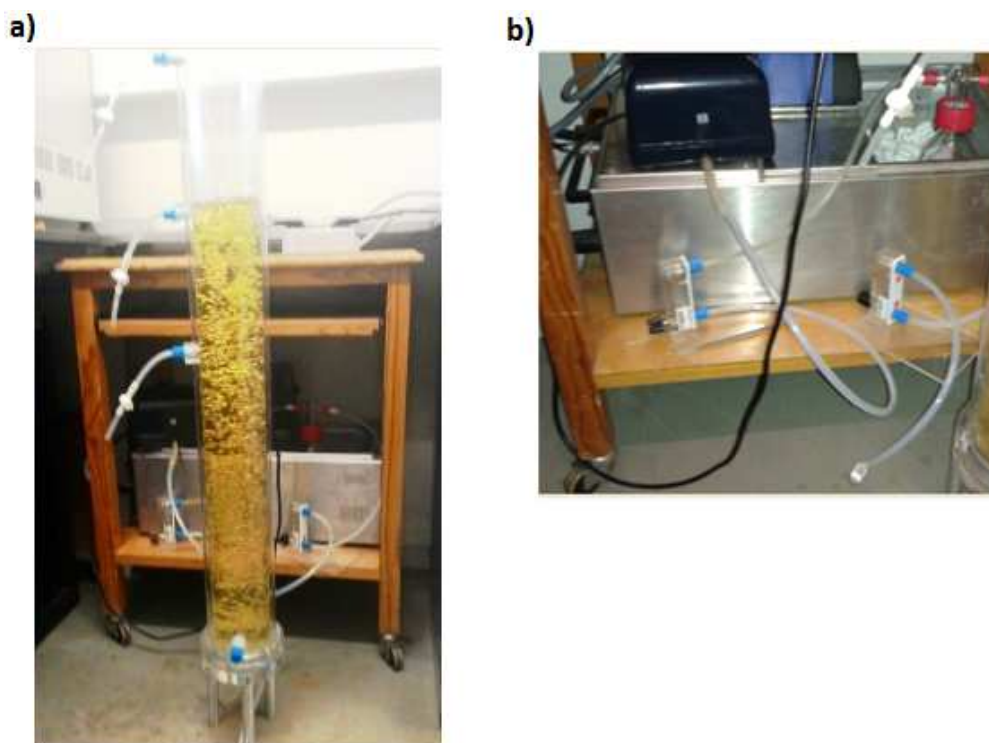


Figura 10- Fotos da instalação experimental usada para os ensaios de Fenton: A) Coluna de borbulhamento; b) Bomba de ar comprimido e 2 rotâmetros.

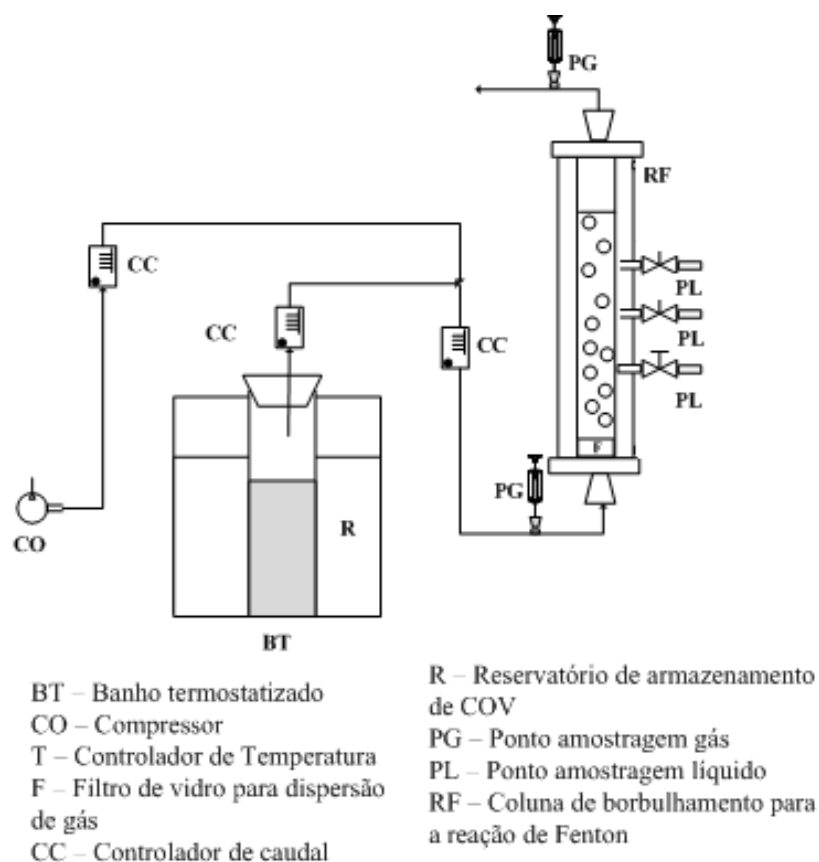


Figura 11- Esquema da instalação utilizada para a reação de Fenton

3.2. Procedimento Experimental

A coluna de borbulhamento operou com 7 litros de solução de *p*-nitrofenol (*Sigma-Aldrich*®, 99% de pureza) com uma concentração de 500 mg/L e com o pH ajustado ao valor pretendido com hidróxido de sódio e/ou ácido sulfúrico 1 M. No momento da introdução da solução a tratar o ar já estava a ser alimentado à coluna. De seguida adicionou-se o sulfato de ferro heptahidratado (*Panreac*®) e o H_2O_2 a 30% (m/v) (*Fisher Chemical*®). Cada ensaio teve duração de duas horas, e durante esse período foram retiradas, periodicamente, amostras da coluna (10 mL) para se quantificar o *p*-nitrofenol (PNP) e alguns dos possíveis intermediários formados (*p*-nitocatecol, *p*-benzoquinona e hidroquinona), o carbono orgânico total (COT) e o pH. No momento da amostragem, após a leitura de pH, este foi elevado para o valor de 11 com NaOH 10 M, para se parar a reação homogénea que continua nos frascos de amostragem; depois procedeu-se à neutralização (i.e., efetuou-se novo ajuste de pH a 7) das amostras com H_2SO_4 1 M. Na amostra retirada no final dos ensaios, ou seja a $t = 120$ minutos, também se determinou a toxicidade e a

concentração de peróxido de hidrogénio remanescente, sendo que este último parâmetro foi medido imediatamente antes de se parar a reação

A agitação e promoção da mistura no interior da coluna foi portanto realizada com a alimentação de ar que é feita continuamente pela base desta.

3.3. Métodos Analíticos

Nesta seção será feita uma descrição resumida dos métodos utilizados para medir o COT, pH, concentração de peróxido de hidrogénio, toxicidade, concentração de *p*-nitrofenol e dos intermediários nas amostras retiradas ao longo dos ensaios.

3.3.1. Carbono Orgânico Total (COT)

O conhecimento do teor de carbono orgânico total presente numa dada amostra permite, de um modo rápido, aferir o grau de mineralização do processo, ou seja, o grau de oxidação dos compostos orgânicos presentes em solução. Se a oxidação dos compostos orgânicos for completa, ou seja, até CO₂, o teor final de COT será nulo, a que corresponde uma mineralização de 100%. O COT foi determinado por oxidação catalítica seguida da quantificação do dióxido de carbono formado utilizando-se um espectrómetro de infravermelhos - método 5310D (APHA 1998). Para este efeito, foi utilizado um analisador do COT da marca *Shimadzu*, modelo *TOC-L*. Este método determina a quantidade de carbono total, e a quantidade de carbono inorgânico. Por diferença destes valores, obtém-se o carbono orgânico total, expresso em mgC/L.

3.3.2. Peróxido de Hidrogénio

O peróxido de hidrogénio residual foi medido por espectrofotometria de absorção molecular a um comprimento de onda de 400 nm seguindo o método desenvolvido por Sellers (1980). Este método quantifica a cor amarelo-alaranjada do complexo formado após a reação do peróxido de hidrogénio com o oxalato de titânio (IV). As medidas de absorvância foram feitas num espectrofotómetro *Thermo Electron Corporation*, modelo *Helios γ*[®]. Os valores de absorvância são convertidos para mg/L de H₂O₂ através da recta de calibração previamente obtida.

3.3.3. pH

O pH foi medido com um eletrodo combinado (WTW, *Sentix 81*) conectado a um medidor de pH (WTW, *InoLab pH 720*) - Método 4500 H⁺ B (APHA 1998).

3.3.4. Toxicidade

A toxicidade foi avaliada pela inibição da bactéria *Vibrio fischeri* e foi realizada de acordo com a norma DIN/EN/ISO 11348-3 (ISO 2007). As amostras foram adicionadas a cultura de *V. fischeri* a 15 °C e a bioluminescência foi medida após 5, 15 e 30 minutos de contacto num analisador Microtox (*Modern Water*, modelo 500). Este método consiste na comparação da intensidade da luminescência emitida pela bactéria antes e após 5, 15 e 30 minutos de contacto com a amostra. As amostras primeiramente foram neutralizadas a pH ~ 7 com HCl ou NaOH 1 M.

3.3.5. *p*-Nitrofenol, *p*-Nitrocatecol, *p*-Benzoquinona e Hidroquinona

A quantificação de *p*-nitrofenol (PNP) e dos intermediários selecionados (*p*-nitrocatecol, *p*-benzoquinona e hidroquinona) foi realizada em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Para tal utilizou-se um cromatógrafo *Hiatchi LaChrom Elite* e uma coluna *Purospher STAR RP-18* (5 µm, 250X4,0 mm). A coluna encontrava-se a uma temperatura de 35°C e utilizou-se como eluente uma mistura de metanol água de 10 e 90% (v/v), respetivamente, com um caudal de 0,75 mL/min, em modo isocrático. A amplitude dos picos foi medida com um detetor DAD a 270 nm

4. Resultados e Discussão

Na presente secção apresentam-se os resultados experimentais obtidos, assim como uma discussão dos mesmos. Por limitações de tempo, apenas se utilizou a coluna com poluente na fase líquida, sendo que para tal a corrente gasosa (ar) foi utilizada para se promover a mistura e homogenização ao longo da coluna. Realizaram-se vários ensaios com vista a avaliar a eficiência de remoção do *p*-nitrofenol bem como eventual aparecimento de três intermediários (*p*-nitrocatecol, hidroquinona e *p*-benzoquinona) resultantes da oxidação do composto de partida e outros intermediários orgânicos. Todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente (22-24 °C) e a concentração inicial de *p*-nitrofenol foi de 500 mg/L.

O cálculo da concentração de *p*-nitrofenol e dos três intermediários foi feito através das retas de calibração obtidas para cada um deles (ver Anexo A).

As eficiências de remoção de *p*-nitrofenol e de carbono orgânico total (COT) são dadas pelas equações 18 e 19, respetivamente.

$$\% \text{ Remoção de nitrofenol} = \frac{[\textit{p-nitrofenol}]_{\textit{inicial}} - [\textit{p-nitrofenol}]_t}{[\textit{p-nitrofenol}]_{\textit{inicial}}} \times 100 \quad (18)$$

$$\% \text{ Remoção de COT} = \frac{[\text{COT}]_{\textit{inicial}} - [\text{COT}]_t}{[\text{COT}]_{\textit{inicial}}} \times 100 \quad (19)$$

onde $[i]$ denota a concentração de i (*p*-nitrofenol ou COT) e os subscriptos *inicial* e t referem-se, respetivamente, às condições no instante inicial ($t = 0$) e no instante t .

A quantificação de *p*-nitrofenol, dos intermediários, do carbono orgânico total e do consumo de H_2O_2 foi feita em duplicado. Os gráficos apresentados nesta secção, referentes a estes parâmetros, apresentam a média das duas medições acompanhados com a respetiva barra de erro associada (ver anexo B).

4.1. Ensaios em Branco

Na Figura 12a e 12b está representada, ao longo do tempo, a eficiência de remoção de *p*-nitrofenol e de COT para três diferentes sistemas (ensaios em branco) nos quais a fase líquida contém sempre *p*-nitrofenol: só borbulhamento de ar, borbulhamento com ar na solução contendo Fe^{2+} e borbulhamento com ar na solução contendo H_2O_2 . A análise da Figura permite concluir que:

- No ensaio só com borbulhamento de ar verifica-se que a remoção de *p*-nitrofenol, assim como a remoção de COT, é inferior a $1,0 \pm 4,1\%$. É sabido que o *p*-nitrofenol não é um composto volátil e é consideravelmente solúvel em água, consequentemente não ocorre a sua transferência da corrente líquida para a corrente gasosa (i.e., não ocorre o “air-stripping”), uma vez que o “air stripping” só é eficaz se o composto for volátil e pouco solúvel em água (Lamarche e Droste 1989), pelo que à temperatura ambiente não se verificou perda do composto para a atmosfera.
- Apesar de existir entrada de O_2 na coluna (presente no ar que entra pela base da mesma), e de este ser, ainda assim, um oxidante com um potencial de oxidação de 1,23 eV (Busca *et al.* 2008), não existiu remoção do composto alvo nem de COT nos ensaios de borbulhamento e de borbulhamento com Fe^{2+} . De facto, os processos “*wet air oxidation*” e “*catalytic wet air oxidation*” tiram partido do reduzido poder oxidativo do oxigénio, mas operam a condições de temperatura e pressão elevadas (Busca *et al.* 2008), o que não é o caso destes ensaios, uma vez que em todas as experiências se operou às condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica.
- A adição de H_2O_2 , sem catalisador, apenas remove $11,3 \pm 4,3\%$ de *p*-nitrofenol e $8,2 \pm 5,9\%$ de COT ao fim dos 120 minutos de reação. Estas baixas remoções devem-se ao facto do peróxido de hidrogénio ter um baixo potencial oxidativo (1,77 eV) (Kamenev *et al.* 1995). Além disso, de acordo com Lipczynska-Kochany (1991), na ausência de catalisadores os anéis aromáticos não reagem diretamente com o H_2O_2 . No entanto, segundo os mesmos autores, alguns compostos como o *p*-nitrofenol podem ser oxidados por um mecanismo iónico. Esse mecanismo é provavelmente iniciado por uma forte ligação intermolecular de hidrogénio entre o grupo nitro da molécula de *p*-nitrofenol e o H_2O_2 , seguida de uma fissão heterolítica (equação 20) e, por fim, um ataque nucleofílico de O_2H^- ao anel aromático do poluente.



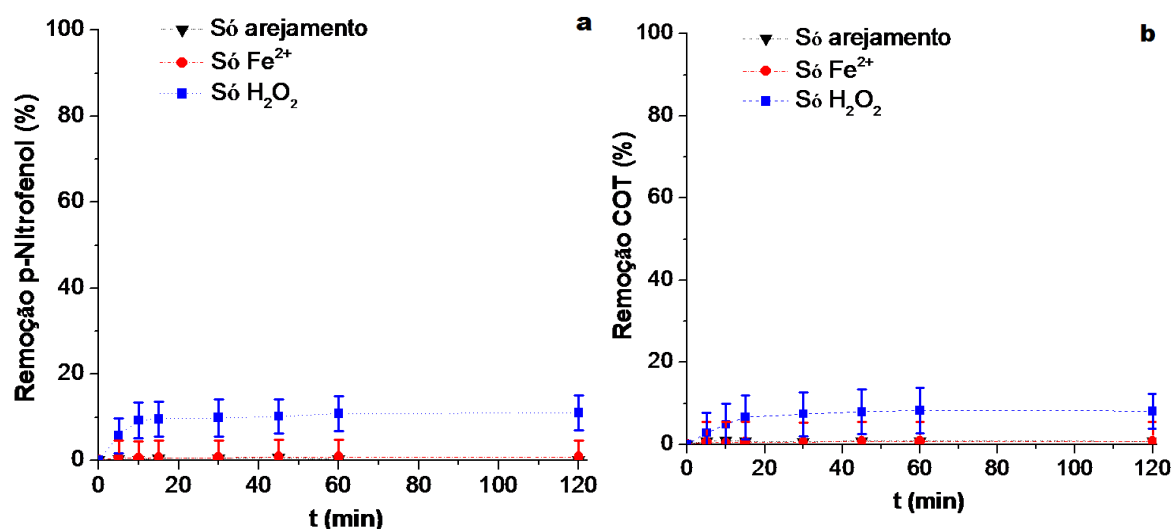


Figura 12- Remoção de COT (a) e remoção de p-nitrofenol (b) empregando apenas borbulhamento; borbulhamento + H₂O₂ e borbulhamento + Fe²⁺ (pH_{inicial} = 3, [H₂O₂] = 1,6 g/L e [Fe²⁺] = 80 mg/L, caudal de ar = 5 mL/min).

Em relação à toxicidade, quantificada pela inibição da *Vibrio fischeri*, é de realçar que não existiu qualquer redução nos ensaios em branco “só com borbulhamento” e “borbulhamento com Fe²⁺”. Já na experiência “borbulhamento com H₂O₂” existiu uma redução de 40-56% (valor inicial do p-nitrofenol) para 33-38% após a reação (estes intervalos estão relacionados com o tempo de contacto entre as soluções e a bactéria nos ensaios de toxicidade, que como se referiu na secção 3.3.4 variaram entre 5 a 30 minutos).

4.2. Avaliação do Efeito do Caudal de Gás e Mistura na Coluna

De modo a avaliar o efeito do caudal de gás no processo de oxidação e a homogeneidade na coluna, realizaram-se 3 experiências nas quais se utilizaram diferentes caudais de entrada de ar: 1, 2,5 e 5 mL/min, às condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica, mantendo as outras condições operatórias constantes (pH = 3, [H₂O₂] = 1,6 g/L e [Fe²⁺] = 80 mg/L); retiraram-se amostras de líquido, periodicamente, nos três pontos de amostragem (0,5, 0,7 e 0,9 metros contados a partir da base da coluna).

Nas Figuras 13a, b e c apresenta-se a remoção de COT e a variação do pH ao longo do tempo, bem como o consumo global de H₂O₂ e a sua eficiência de uso (calculada pelo rácio entre a conversão de COT e a conversão de consumo de oxidante) para a reação a caudal de ar de 1 mL/min. Os resultados obtidos para os caudais de 2,5 e 5 mL/min encontram-se no anexo C. Pela análise da Figura 13, conclui-se que existe uma perfeita mistura dentro da coluna, uma vez que mesmo com o caudal mínimo de entrada de ar (1 mL/min), todos os parâmetros (remoção de COT,

pH, consumo de H_2O_2 e $X_{\text{COT}}:X_{\text{H}_2\text{O}_2}$) mantiveram-se constantes em todas as alturas de colheita para todos os tempos reacionais analisados; para além disso, os valores destes parâmetros são independentes do caudal utilizado, o que permite afirmar que o caudal não influencia o processo Fenton.

Nestes ensaios também se avaliou a remoção de *p*-nitrofenol, tendo-se observado que a remoção do poluente alvo foi sempre de 100%.

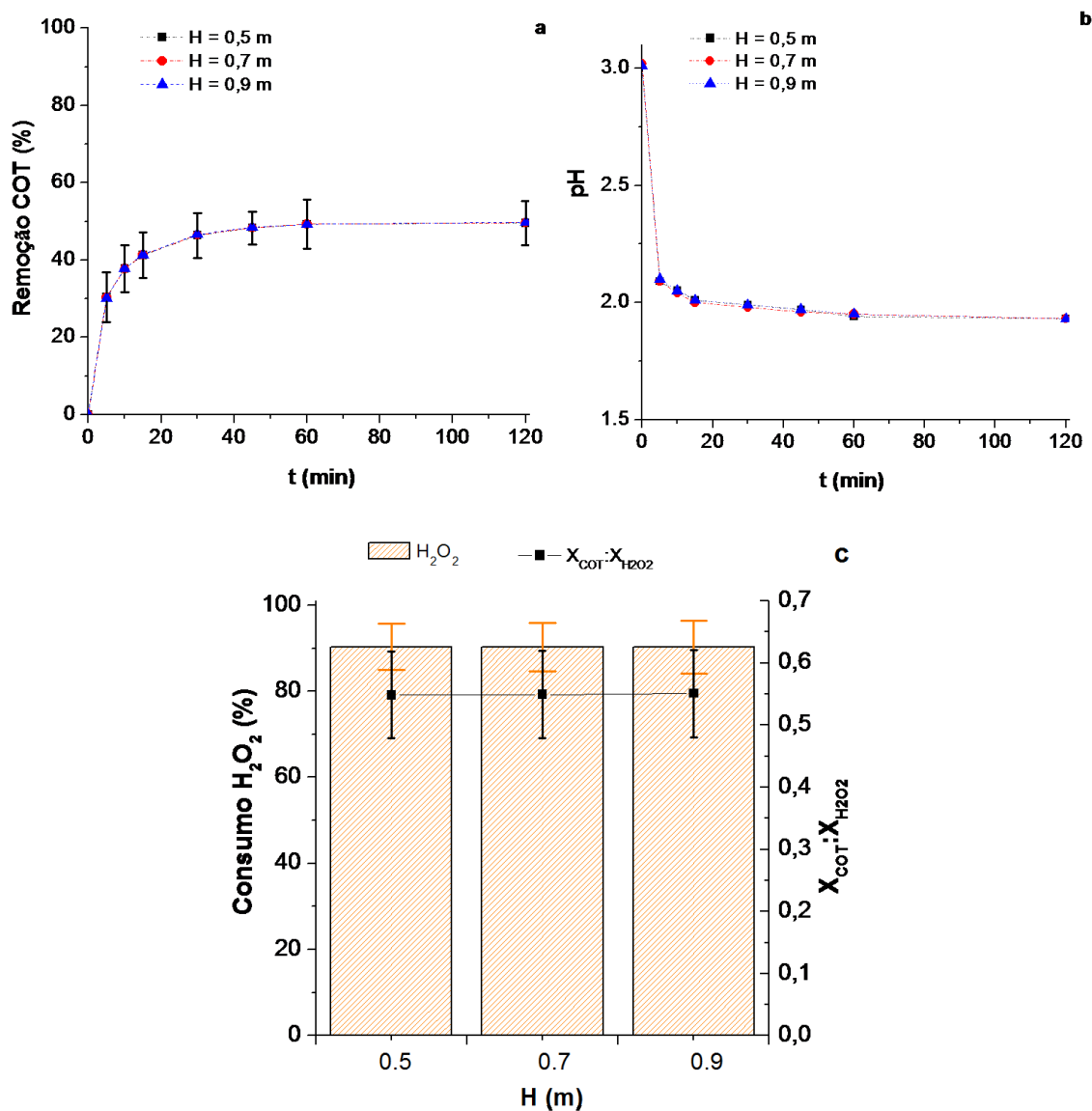


Figura 13-Remoção de COT (a) e evolução do pH (b) ao longo dos 120 minutos de reação, consumo de H_2O_2 e eficiência de uso do oxidante ($X_{\text{COT}}:X_{\text{H}_2\text{O}_2}$) (c) ao fim de 120 minutos de reação para o caudal 1 mL/min ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6$ g/L e $[\text{Fe}^{2+}] = 80$ mg/L).

Os resultados da Figura 13 mostram ainda que a mineralização é relativamente rápida nos primeiros 5-10 min mas depois disso abrandar, sendo o COT praticamente constante para $t \geq 60$ min, correspondendo a uma mineralização global de cerca de 50% (ao qual corresponde uma conversão de H_2O_2 de cerca de 90%). A diminuição do pH ao longo do tempo está provavelmente ligada à formação de ácidos orgânicos ao longo do processo oxidativo, sendo esta diminuição particularmente notória também nos primeiros 5-10 min de reação.

4.3. Efeito da Dose de H_2O_2

Segundo Bautista *et al.* (2008) a equação 21 pode ser usada como ponto de partida para o cálculo da quantidade estequiométrica de H_2O_2 necessária para a oxidação de compostos orgânicos, a qual tem em conta a CQO de um efluente e os equivalentes (em termos de O_2) resultantes da decomposição do oxidante.

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ [g/L]} = \text{CQO}_{\text{inicial}} \times \frac{\text{Massa molar } \text{H}_2\text{O}_2}{1/2 \text{ Massa molar do } \text{O}_2} \quad (21)$$

É importante proceder à otimização do oxidante uma vez que um excesso de H_2O_2 por um lado provoca um aumento desnecessário dos custos do processo e, por outro, proporciona a ocorrência das reações indesejáveis de “scavenging” do radical. Deste modo, optou-se por estabelecer uma gama de doses de H_2O_2 entre 0,25 e 1,25x o valor estequiométrico calculado pela equação 21 (1,6 g/L). Em todas as reacções, o pH inicial foi 3, e a concentração de Fe^{2+} foi igual a 80 mg/L.

No que se refere à remoção de *p*-nitrofenol, para todas as concentrações de oxidante testadas, a remoção foi total (ver Tabela 2), mesmo no tempo de reação muito baixo (5 minutos), o que leva a concluir que a degradação do composto alvo foi bastante rápida. Em relação aos intermediários selecionados, a sua degradação foi também conseguida, e no final da reacção, apenas se detectou uma quantidade muito pequena de *p*-benzoquinona ($1,4 \pm 1,1$ mg/L) na reação com menos H_2O_2 . Estes resultados vão ao encontro do reportado por Trapiado e Kallas (2000) e Goi e Trapido (2002) que alcançaram remoções totais de *p*-nitrofenol em menos de 1 minuto de reação com um rácio molar de H_2O_2 :*p*-nitrofenol: Fe^{2+} de 25:1:1 e 10:1:1, respetivamente.

Mesmo nas condições apresentadas na reação com 0,4 g/L de H_2O_2 em que o rácio molar H_2O_2 :*p*-nitrofenol é de 3,3:1, a remoção total de *p*-nitrofenol poderá ser explicada pela elevada concentração de catalisador (rácio molar H_2O_2 : Fe^{2+} é de 8:1). Outros autores, nomeadamente Lipczynska-Kochany (1991) e Kiwi *et al.* (1994), obtiveram remoções de *p*-nitrofenol bastante mais

lentas mas operaram com concentrações muito baixas de catalisador (rácio molar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ de 230:1 e 180:1, respetivamente).

No ensaios realizados foram detetados alguns intermediários, nomeadamente *p*-nitrocatecol e hidroquinona para tempos curtos de reação (5 min), que persistem a tempos maiores; todavia, é de estranhar a não deteção destes compostos a tempos intermédios, o que carece de verificação. Num outro ensaio detetou-se a formação de *p*-benzoquinona após 30 min de reação.

Tabela 2- Concentração em (mg/L) de *p*-nitrofenol (PNF), *p*-nitrocatecol (PNC), *p*-benzoquinona (PBQ) e hidroquinona (HQ) ao longo da reação de Fenton para diferentes concentrações de H_2O_2 (Caudal de ar = 1 mL/min; $[\text{Fe}^{2+}] = 80 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$; $T = 22\text{-}24^\circ\text{C}$).

[H ₂ O ₂] (g/L)	[NF's] (mg/L)	Tempo de reação (minutos)						
		5	10	15	30	45	60	120
0,4	[PNF]	-	-	-	-	-	-	-
	[PNC]	19,8 ± 3,9	-	-	8,9 ± 4,2	-	-	-
	[HQ]	-	-	-	-	-	-	-
	[PBQ]	-	-	-	-	-	-	1,4 ± 1,1
0,8	[PNF]	-	-	-	-	-	-	-
	[PNC]	-	-	-	-	-	-	-
	[HQ]	15,2 ± 3,0	-	-	13,6 ± 3,0	-	-	-
	[PBQ]	-	-	-	4,1 ± 1,1	-	-	-
1,2	[PNF]	-	-	-	-	-	-	-
	[PNC]	-	-	-	-	-	-	-
	[HQ]	-	-	-	-	-	-	-
	[PBQ]	-	-	-	-	-	-	-
1,6	[PNF]	-	-	-	-	-	-	-
	[PNC]	-	-	-	-	-	-	-
	[HQ]	-	-	-	-	-	-	-
	[PBQ]	-	-	-	-	-	-	-
2,0	[PNF]	-	-	-	-	-	-	-
	[PNC]	-	-	-	-	-	-	-
	[HQ]	-	-	-	-	-	-	-
	[PBQ]	-	-	-	-	-	-	-

Em relação à formação dos intermediários, Kavitha e Palanivelu (2005) propuseram um mecanismo para a degradação de *p*-nitrofenol pela reação Fenton (Figura 14). Segundo estes autores, o ataque do radical hidroxilo ao anel aromático dá-se no carbono com maior densidade eletrônica ativado pela presença dos grupos OH e NO₂ formando nitrofenóis hidroxilados como o *p*-nitrocatecol. De seguida, devido a um novo ataque do radical hidroxilo, estas espécies formam compostos com elevado teor em oxigénio, que por novo ataque do radical HO[•] conduzem à abertura do anel aromático e à formação de compostos alifáticos, principalmente ácidos carboxílicos.

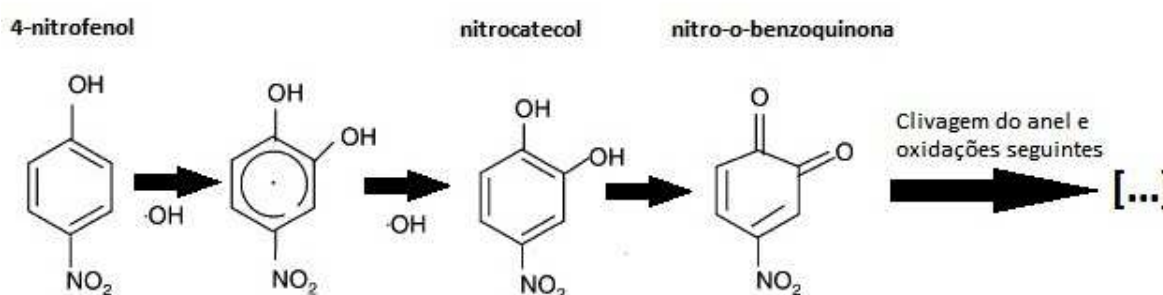


Figura 14- Representação esquemática da formação de intermediários na oxidação de *p*-nitrofenol pela reação Fenton. Adaptado de Kavitha e Palanivelu (2005).

Já Liu *et al.* (2010) afirmam que a *p*-benzoquinona e a hidroquinona são os últimos intermediários aromáticos formados antes da sua conversão em ácidos carboxílicos. Eles afirmam que, já depois da formação do nitrocatecol (o produto maioritariamente formado), a *p*-benzoquinona (PBQ) e a hidroquinona (HQ) são formadas devido à hidrólise dos intermediários entretanto formados. O mecanismo por eles descrito para a formação da PBQ e da HQ está representado resumidamente na Figura 15. Apesar do processo utilizado por estes autores não ser o de Fenton, é um possível modelo de aproximação bastante aceitável, uma vez que o ataque aos anéis aromáticos é feito igualmente por radicais hidroxilo.

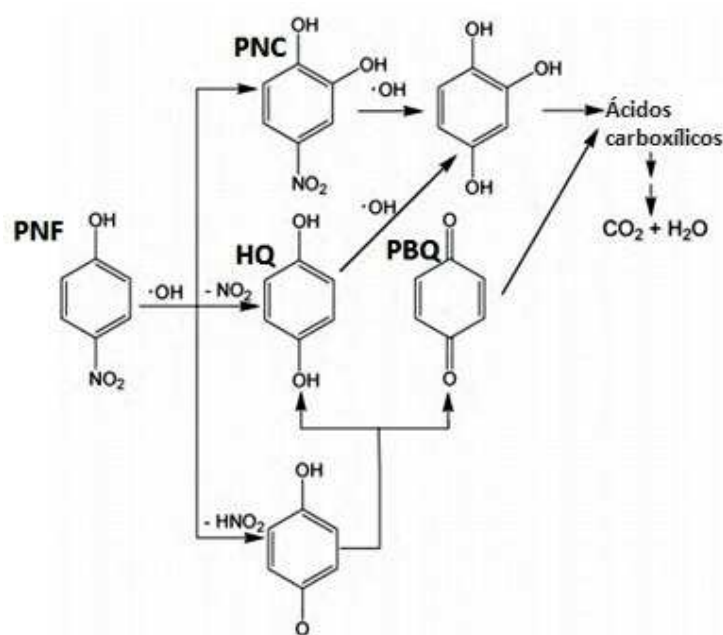


Figura 15 - Formação dos intermediários *p*-nitrocatecol, *p*-benzoquinona e hidroquinona devido ao ataque dos radicais hidroxila à molécula de *p*-nitrofenol. Adaptado de (Liu *et al.* 2010).

Uma vez que nos ensaios efetuados, principalmente nos que tinham maiores doses de H_2O_2 , o *p*-nitrofenol foi removido em menos de 5 minutos e os intermediários não foram detetados no final das reações, é bastante provável que o COT que permaneceu em solução (Figura 16a) se deve principalmente à formação de ácidos carboxílicos (e outros compostos orgânicos intermediários não identificados), o que é suportado pelo balanço ao carbono. De facto, o rápido decaimento do pH da solução para valores próximos de 2 (Figura 16b) ajuda a corroborar esta afirmação.

Relativamente à remoção de COT (Figura 16a), os resultados obtidos foram diferentes nas 5 experiências efetuadas, o que sugere que a mineralização é dependente da concentração de H_2O_2 aplicada. A remoção de COT mais alta foi alcançada para a concentração de 1,6 g/L de H_2O_2 , obtendo-se uma eficiência de remoção de $49,2 \pm 5,7\%$ no fim dos 120 minutos de reação. Um aumento da concentração de H_2O_2 para 2 g/L não foi benéfico para o processo, uma vez que a remoção de COT desceu para $44,4 \pm 5,5\%$. Do lado oposto, para uma concentração de 0,4 g/L de H_2O_2 , apenas se obteve uma mineralização de $16,9 \pm 5,1\%$. De facto, um aumento da concentração de H_2O_2 é benéfico para o aumento da formação dos radicais hidroxila (equação 4), mas uma concentração excessiva H_2O_2 pode ser prejudicial, devido às reações de “scavenging” indesejáveis do radical hidroxila pelo excesso de H_2O_2 (equação 7), diminuindo assim a quantidade do radical hidroxila disponível em solução para atacar os compostos orgânicos (Liu *et al.* 2010, Zhan *et al.*

2013). Este facto é corroborado pela percentagem de consumo de H_2O_2 (Figura 16c), pois verificou-se que ela é mais elevada para a concentração de 2,0 g/L de H_2O_2 do que para a concentração de 1,6 g/L. Por outro lado, a eficiência de uso do oxidante (avaliada pela razão $X_{\text{COT}}:X_{\text{H}_2\text{O}_2}$) é também máxima para uma dose de peróxido de 1,6 g/L.

Os resultados obtidos para a mineralização estão de acordo com o reportado na literatura. Kavitha e Palanivelu (2005) reportaram uma mineralização máxima de 32% de uma solução de 4-nitrofenol (200 mg/L) utilizando concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} de 590 mg/L e 25 mg/L, respetivamente.

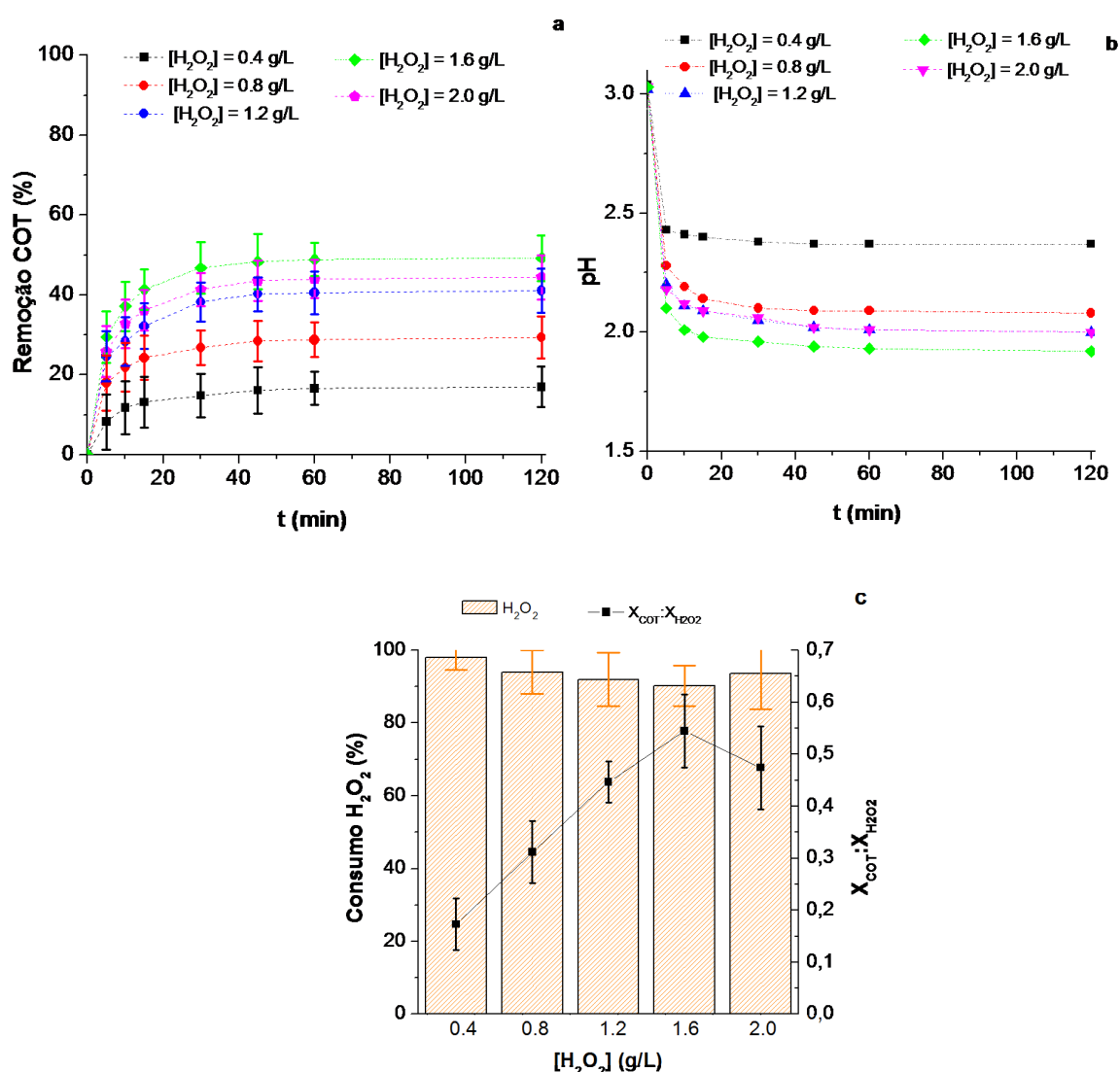


Figura 16 - Efeito da concentração inicial de H_2O_2 na remoção de COT (a); evolução do pH (b); e no consumo global de H_2O_2 e eficiência de utilização do mesmo (c) durante a reação de Fenton numa coluna de borbulhamento (Caudal de ar = 1 mL/min; $[\text{Fe}^{2+}] = 80 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$; $T = 22\text{-}24 \text{ }^\circ\text{C}$).

A toxicidade final da solução, quantificada pela inibição da *Vibrio fischeri*, foi nula para todas as experiências.

4.4. Influência da Dose de Catalisador (Fe^{2+})

A otimização da dose do catalisador é também essencial em qualquer processo catalítico, e no de Fenton em particular. Encontrar o valor ótimo de catalisador permite não só aumentar a eficiência do processo oxidativo como também diminuir os custos e diminuir o volume de lama química formado durante o processo. Assim, optou-se por variar a concentração de Fe^{2+} na gama de razões mássicas de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ de 1:40 a 1:13. Em todas as reacções, o pH inicial foi mantido 3, e a concentração de H_2O_2 igual a 1,6 g/L (valor ótimo encontrado anteriormente).

Tal como nas experiências de otimização de H_2O_2 , a remoção de *p*-nitrofenol e dos intermediários foi bastante rápida, mesmo no ensaio com menor dose de catalisador (40 mg/L), pois ao fim de 5 minutos de reacção já não foi detetado *p*-nitrofenol, tendo sido apenas detectado *p*-nitrocatecol aos 15 minutos de reacção ($6,8 \pm 4,3$ mg/L). Nas demais reacções nenhum dos intermediários foram detetados. Estes resultados poderão ser explicados pelo facto de em todas as reacções se estar a utilizar a dose ótima de H_2O_2 (rácio molar H_2O_2 :*p*-nitrofenol é de 13:1). Du *et al.* (2006), obtiveram remoções de *p*-nitrofenol mais lentas pois operaram com concentrações bastante mais baixas de H_2O_2 (rácio molar H_2O_2 :*p*-nitrofenol de 2,5:1). Futuramente, como o objetivo de se determinarem os intermediários, dever-se-á trabalhar com menores concentrações de oxidante, de catalisador, e porventura a temperaturas menores, diminuindo-se desta forma a velocidade do processo de oxidação. Poder-se-á também tentar tirar amostras a tempos muito curtos, inferiores a 5 minutos.

Dado que nestas experiências o *p*-nitrofenol foi removido em menos de 5 minutos, os intermediários não foram detetados no final das reacções e o pH decaiu rapidamente para valores próximos de 2 (Figura 17b), é bastante provável que o COT que permaneceu em solução (Figura 17a) se deveu principalmente à formação de ácidos carboxílicos (e outros compostos orgânicos intermediários não identificados). Kiwi *et al.* (1994) afirmam que durante a reacção pode ocorrer a formação de HNO_3 , o que também contribui para o abaixamento do pH.

Na Figura 17a observa-se a dependência da remoção de COT com a dose de Fe^{2+} usada. A remoção mais alta de COT ($49,2 \pm 5,7\%$) foi alcançada para a concentração de catalisador de 80 mg/L ao passo que a remoção mais baixa ocorreu para uma concentração de Fe^{2+} de 40 mg/L, tendo sido obtido uma remoção de apenas $20,0 \pm 5,4\%$ no fim dos 120 min de reacção. Verificou-se

também que um aumento da concentração de Fe^{2+} de 80 mg/L para 120 mg/L não foi benéfico para o processo, uma vez que a remoção global de COT desceu de $49,2 \pm 5,7 \%$ para $40,7 \pm 6,5\%$. Esta tendência deve-se ao facto, e de acordo com a literatura, de que um aumento da concentração inicial de Fe^{2+} é benéfico para a reação, pois vai existir mais Fe^{2+} em solução para servir de catalisador na reação de Fenton (equação 4). Contudo, este aumento só é benéfico até um certo ponto, porque um excesso de iões ferrosos pode inibir a reação devido às reações de “scavenging” indesejáveis do radical hidroxilo com o excesso de Fe^{2+} (equação 6) (Zhan *et al.* 2013). Esta captação dos radicais hidroxilo por parte do Fe^{2+} leva a que menos radicais hidroxilos estejam disponíveis para atacarem as moléculas orgânicas, diminuindo assim a eficiência de remoção de COT.

O efeito das reações de “scavenging” é visível na eficiência de uso de H_2O_2 (Figura 17c). O maior consumo de H_2O_2 na reação com 120 mg/L de Fe^{2+} não se traduziu num aumento de remoção de COT, uma vez que apesar de mais H_2O_2 estar a ser consumido para formar mais radicais hidroxilo, também houve um aumento das reações de “scavenging” (captação dos radicais hidroxilo por parte dos iões Fe^{2+}), provocando uma diminuição na eficiência do processo. Assim, a eficiência de uso do H_2O_2 desceu de $0,54 \pm 0,07$ para $0,47 \pm 0,07$ quando comparado com a reação com 80 mg/L de Fe^{2+} .

No que se refere à toxicidade das soluções após 120 minutos de reação de Fenton, verificou-se que foi nula para todas as doses de catalisador testadas.

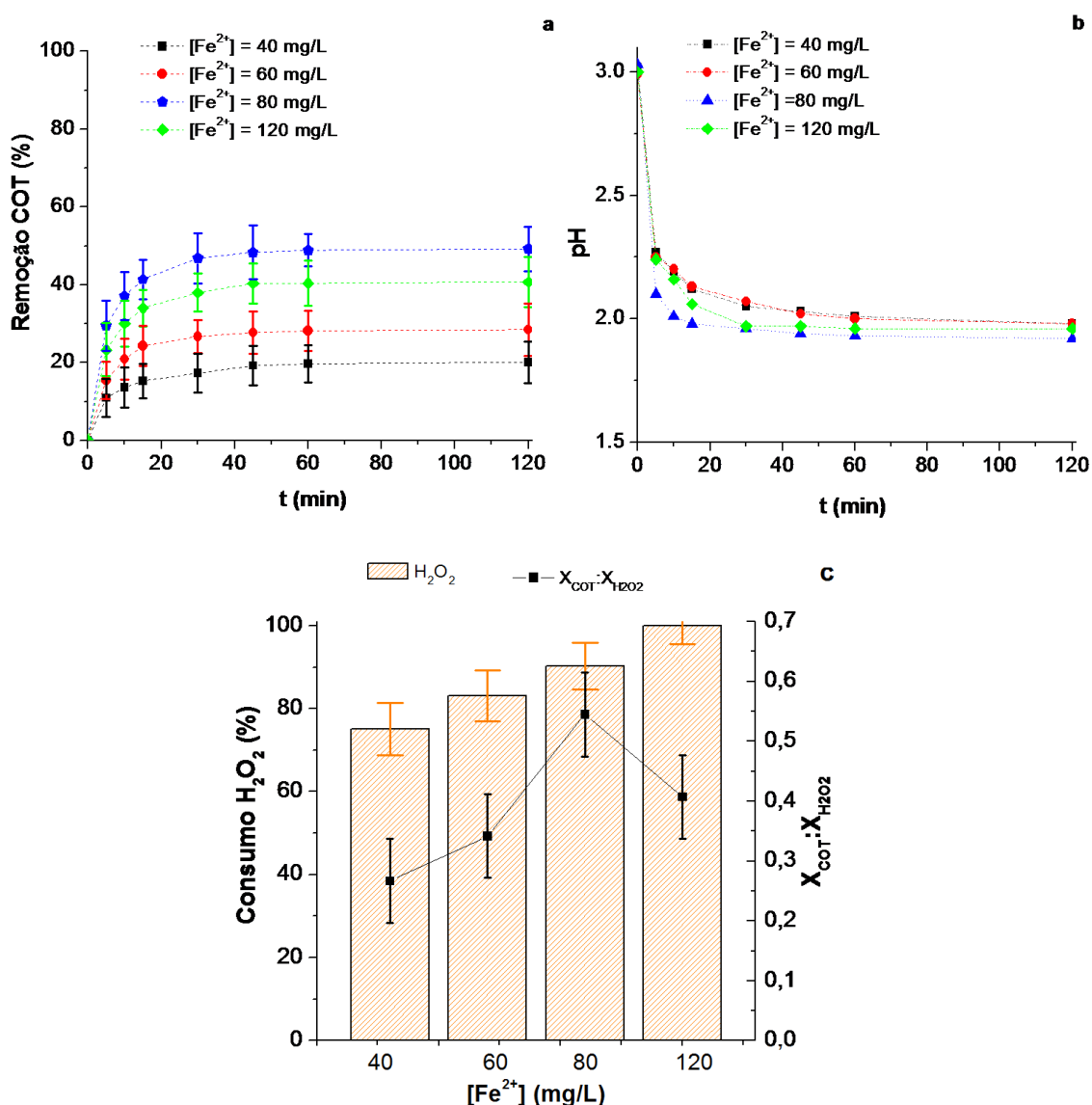


Figura 17- Efeito da concentração inicial de Fe^{2+} na remoção de COT (a); evolução do pH (b); e no consumo global de H_2O_2 e eficiência de utilização do mesmo (c) durante a reação de Fenton numa coluna de borbulhamento (Caudal de ar = 1 mL/min; $[H_2O_2] = 1,6$ g/L; $pH_{inicial} = 3$; $T = 22-24$ °C).

4.5. Efeito do pH Inicial da Solução

Avaliou-se também o efeito do pH da reação na eficiência do processo. Para tal foram realizadas experiências onde este parâmetro foi variado na gama de 2 a 7. Nesta gama de pH estudada não se observou a sua influência na remoção de *p*-nitrofenol, pois a remoção foi total para todos os pH estudados. Pode-se então concluir que a remoção de *p*-nitrofenol pela reação de Fenton foi bastante rápida e fácil. Du *et al.* (2006) afirmam que na remoção de compostos fenólicos pelo

processo Fenton, alguns intermediários formados, nomeadamente a hidroquinona, participam favoravelmente na redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , aumentando assim a eficiência e a rapidez do processo, uma vez que a reação de regeneração do Fe^{2+} (equação 5) é o passo limitante do processo Fenton (Pignatello et al. 2006). Em relação aos intermediários, a sua degradação foi também conseguida rapidamente, tendo sido apenas detetadas quantidades pequenas de *p*-nitrocatecol no início das reações ($t = 5$ min) a pH 5 ($4,2 \pm 4,4$ mg/L) e 7 ($6,4 \pm 4,3$ mg/L).

Relativamente à eficiência de remoção de COT (Figura 18a), os resultados obtidos sugerem que esta é dependente do valor inicial de pH, uma vez que a remoção mais alta de COT ($49,2 \pm 5,7\%$) foi alcançada quando se operou a um pH inicial de 3, ao passo que a remoção mais baixa ocorreu para pH 7, tendo-se obtido uma remoção de apenas $27,2 \pm 6,1\%$ no fim dos 120 minutos de reação. Estes resultados vão ao encontro dos resultados encontrados na literatura. Vários estudos apontam para um pH ótimo de operação de cerca de 3 independentemente do poluente (Eisenhauer 1964, Ma et al. 2000, Rivas et al. 2001). Abaixo deste valor a eficiência do processo Fenton decresce porque o H_2O_2 reage com o H^+ formando o ião peroxónio (H_3O_2^+) e, por outro lado, a concentração de Fe^{3+} disponível, responsável pela continuidade da reação de Fenton, é diminuta pois está presente em solução $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Pignatello 1992). Para pH de cerca de 4 o Fe^{2+} forma complexos (Benitez et al. 2001), sendo que a pH a partir de 5 o ferro começa a precipitar na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, diminuindo assim a capacidade de catalisar a reação de decomposição do peróxido de hidrogénio no radical hidroxilo (Pignatello et al. 2006, Handa et al. 2013). Além disso, a decomposição do peróxido de hidrogénio em água e oxigénio aumenta com o aumento do pH (Szpyrkowicz et al. 2001).

Mais uma vez, observou-se o decaimento do pH em todas as reações (Figura 18b), o qual se poderá dever à formação de ácido carboxílicos e de HNO_3 .

O efeito da auto decomposição do H_2O_2 em água e oxigénio é visível no consumo global de oxidante e na eficiência de consumo de H_2O_2 (Figura 18c). O maior consumo de H_2O_2 a pH 5 e 7 não se traduziu num aumento de remoção de COT, uma vez que parte deste está a decompôr-se em H_2O e O_2 . Assim, a eficiência de uso de H_2O_2 desceu de $0,54 \pm 0,07$ (a pH inicial de 3) para $0,41 \pm 0,08$ e $0,27 \pm 0,07$ nas reações com pH 5 e 7, respetivamente.

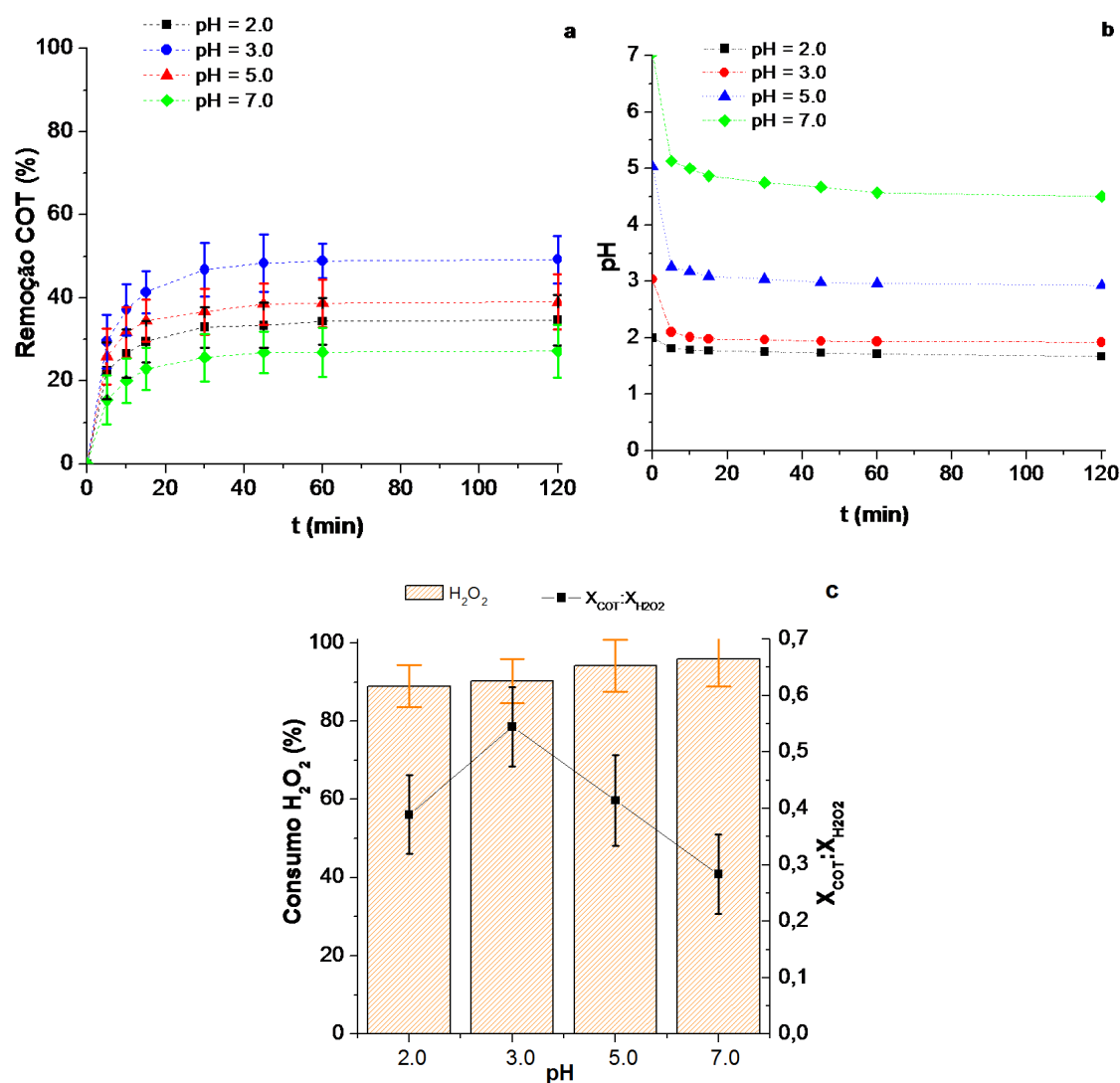


Figura 18- Efeito do pH inicial da solução na remoção de COT (a); evolução do pH (b); e no consumo global de H_2O_2 e eficiência de utilização do mesmo (c) durante a reação de Fenton numa coluna de borbulhamento (Caudal de ar = 1 mL/min; $[H_2O_2] = 1,6$ g/L; $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L; $T = 22-24$ °C).

Novamente, as amostras ao fim dos 120 minutos de reação apresentaram 0,0% de inibição da *Vibrio fischeri*, para todos os pH testados, indicando a não toxicidade do efluente tratado.

Os resultados apresentados nesta seção mostram um desempenho ótimo a pH inicial de 3. Todavia, como não se detetou *p*-nitrofenol nem qualquer toxicidade no efluente final a pH inicial de 5 ou 7, é de realçar a possibilidade de utilização deste processo a pHs neutros (ou próximos), o que pode ser altamente interessante a nível industrial, embora com menor mineralização. Tal comportamento pode em parte dever-se à súbita acidificação do meio resultante do processo de oxidação (Figura 18b).

4.6. Estratégias para Aumento da Mineralização

Dado que a remoção máxima de COT conseguida foi de $49,2 \pm 5,7\%$, realizaram-se diversas experiências adicionais para tentar-se melhorar essa mineralização. Utilizou-se, nas diferentes experiências adicionais, a concentração ótima de Fe^{2+} anteriormente determinada (80 mg/L) e um pH inicial de 3. De seguida detalham-se cada uma das estratégias adotadas.

4.6.1. Adição Repartida de H_2O_2

Uma vez que as reações de “scavenging” são prejudiciais para o processo, uma adição gradual de H_2O_2 pode, em teoria, diminuir essas reações e, por conseguinte, aumentar a quantidade de radicais hidroxilo em solução. Foram realizadas duas experiências com adição gradual de H_2O_2 , sendo que em cada uma delas a dose total aplicada foi igual à dose ótima de H_2O_2 anteriormente determinada (1,6 g/L). Na primeira experiência essa dose foi colocada em 2 momentos (0,8 g/L no início da reação + 0,8 g/L aos 30 minutos de reação) e na segunda experiência a dose foi adicionada de 5 em 5 minutos (84 mg/L em cada dose durante 90 minutos). De seguida comparam-se os resultados de cada uma destas estratégias separadamente vs. adição total de oxidante no início do ensaio (ou seja, 1,6 g/L para $t = 0$ – adição total).

Nas Figuras 19a e 19b apresenta-se a comparação de remoção de COT, do consumo global de oxidante e da eficiência de utilização do mesmo entre a adição em duas doses (0,8+0,8 g/L) e a adição única de H_2O_2 (1,6 g/L). Da análise da Figura conclui-se que a adição em duas doses não provocou melhorias no processo, uma vez que, no final da reação, a remoção de COT e a eficiência de uso de H_2O_2 foram muito parecidas nos dois ensaios (embora $X_{\text{COT}}/X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ seja ligeiramente melhor na adição repartida, pois consumiu-se menos oxidante).

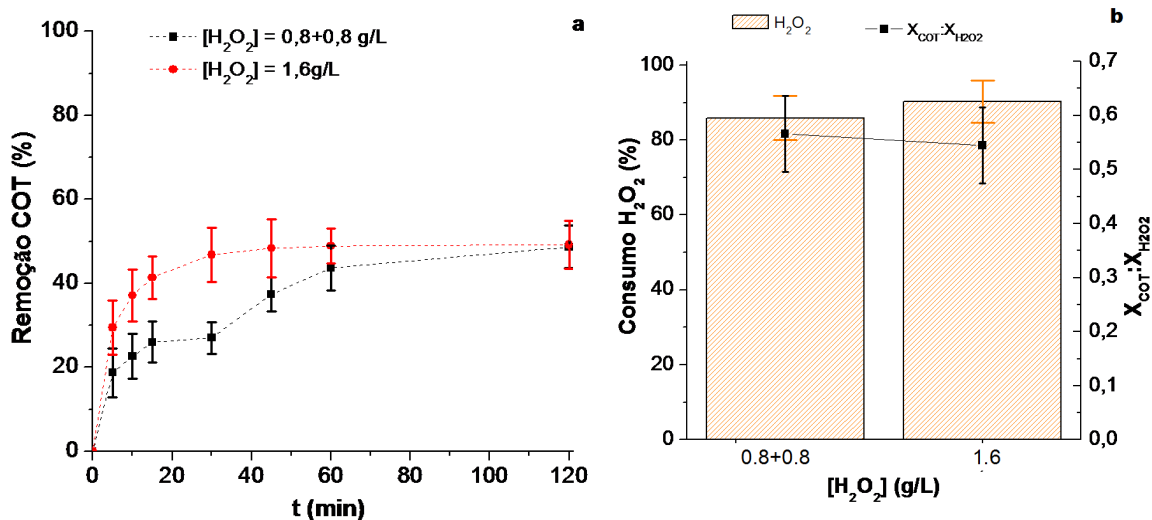


Figura 19- Efeito da adição de H_2O_2 , em dois momentos, na remoção de COT (a); no consumo global de H_2O_2 e eficiência de utilização do mesmo (b) durante a reação de Fenton numa coluna de borbulhamento (Caudal de ar = 1 mL/min; $pH_{inicial} = 3$; $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L; $T = 22-24$ °C).

Já a adição de H_2O_2 de 5 em 5 minutos mostrou ser bastante favorável para o processo, uma vez que permitiu um aumento muito significativo de remoção de COT (de $49,2 \pm 5,7\%$ para $68,8 \pm 5,8\%$) e sobretudo da eficiência de uso de H_2O_2 (de $0,54 \pm 0,07$ para $0,92 \pm 0,1$), com um menor consumo de peróxido (Figura 20a e 20c). No que refere ao valor de pH durante a reação verifica-se um maior decréscimo, nos tempos iniciais (~ 15 minutos) para o ensaio em que o peróxido de hidrogénio foi adicionado na totalidade no início da reação. Contudo, no final da reação os valores de pH são muito próximos (Figura 20b). Este aumento de eficiência deve-se provavelmente à diminuição das reações de “scavenging”, as quais são potenciadas com o aumento na concentração de H_2O_2 em solução.

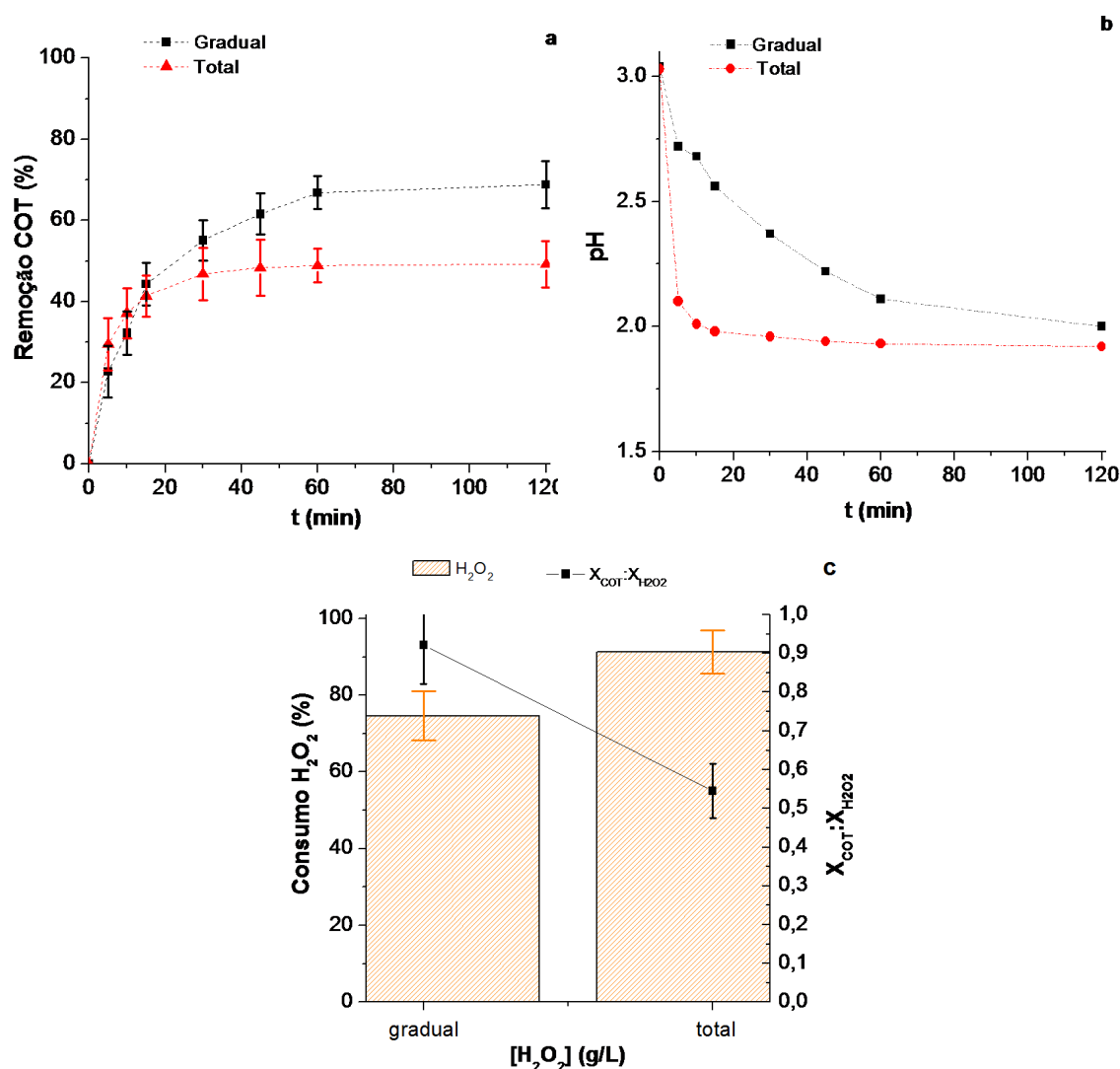


Figura 20- Efeito da adição gradual de H_2O_2 (5 em 5 minutos) na remoção de COT (a); evolução do pH (b); no consumo global de H_2O_2 e eficiência de utilização do mesmo (c) durante a reação de Fenton numa coluna de borbulhamento (Caudal de ar = 1 mL/min ; $pH_{inicial}$ = 3; $[Fe^{2+}]$ = 80 mg/L; $[H_2O_2]_{Total}$ = 1,6 g/L; T = 22-24 °C).

Para a adição de oxidante por duas vezes (0,8+0,8 g/L) verificou-se que a remoção de *p*-nitrofenol foi total nos primeiros 5 minutos de reação e detetou-se hidroquinona ($11,2 \pm 3,1$ e $8,2 \pm 3,2$ mg/L em t = 5 e 30 minutos, respetivamente), tal como na adição total no início da reação, e obteve-se toxicidade nula ao fim dos 120 minutos de reação. Para a adição gradual de 5 em 5 minutos observou-se a presença de *p*-nitrofenol e hidroquinona para os tempos de 5, 10 e 15 minutos (com concentrações de $39,3 \pm 2,6$; $16,5 \pm 2,8$; $4,2 \pm 3,0$ mg/L e $11,9 \pm 3,1$; $9,2 \pm 3,1$; $6,4 \pm 3,2$ mg/L, respetivamente) e após esse tempo foram nulas – ver Figura 21. Os outros intermediários

não foram detetados. Também neste ensaios se obteve inibição nula da bactéria *Vibrio fischeri* após os 120 minutos de reação de Fenton.

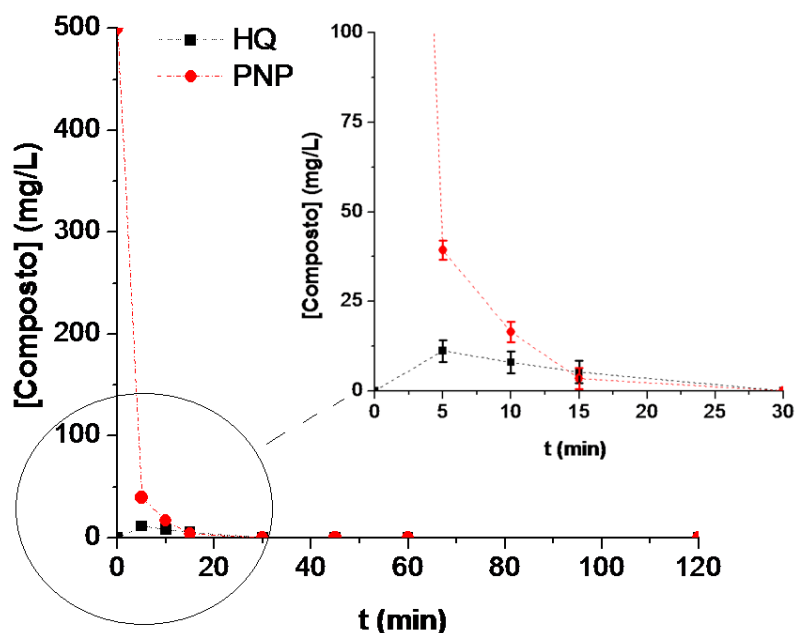


Figura 21- Concentração de *p*-nitrofenol e hidroquinona ao longo da reação de adição de H_2O_2 de 5 em 5 minutos. (Caudal de ar = 1 mL/min; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$; $[\text{Fe}^{2+}] = 80 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{Total}} = 1,6 \text{ g/L}$; $T = 22\text{-}24 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.6.2. Reajuste do pH no Decorrer da Reação

Uma vez que no decurso da oxidação do *p*-nitrofenol existiu um rápido decaimento do pH para valores próximos de 2, é importante perceber qual seria o efeito que um reajuste do pH teria para a eficiência de mineralização. Assim, optou-se por acertar novamente o pH a 3 ao fim de 30 minutos de reação. A concentração de H_2O_2 aplicada foi de 1,6 g/L.

As Figuras 22a e 22b apresentam a comparação de remoção de COT, do consumo global de oxidante e a eficiência de uso do mesmo entre a reação com reajuste de pH e a reação sem ajuste. Os resultados obtidos mostram que todo o *p*-nitrofenol foi removido após 5 min e que se conseguiu um aumento considerável na remoção de COT de $49,2 \pm 5,7\%$ para $63,0 \pm 5,4 \%$ e um ligeiro aumento no consumo de H_2O_2 (de $90,3 \pm 5,6\%$ para $94,6 \pm 5,4\%$), que se traduziu num aumento da eficiência de utilização do oxidante (avaliado pela razão $X_{\text{COT}}:X_{\text{H}_2\text{O}_2}$) de $0,54 \pm 0,07$ para $0,67 \pm 0,07$, quando se aplica o reajuste de pH. Não foram identificados intermediários em nenhum dos tempos de recolha de amostra. Como já foi explicado noutra secção, a pH abaixo de 3 a eficiência do processo Fenton decresce porque o H_2O_2 reage com o H^+ formando o ião peroxónio (H_3O_2^+) e, por outro lado, a concentração de Fe^{3+} , responsável pela continuidade da reação de Fenton, é

diminuta pois está presente em solução $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. O facto de se reajustar o pH 3 faz com que estes fatores sejam diminuídos, aumentando assim a quantidade de radicais hidroxilo em solução. A evolução do pH, antes e depois do ajuste, está representada na Figura 22b.

A toxicidade, medida no final dos 120 minutos de reação e quantificada pela inibição da *Vibrio fischeri*, foi nula, para ambas as reações.

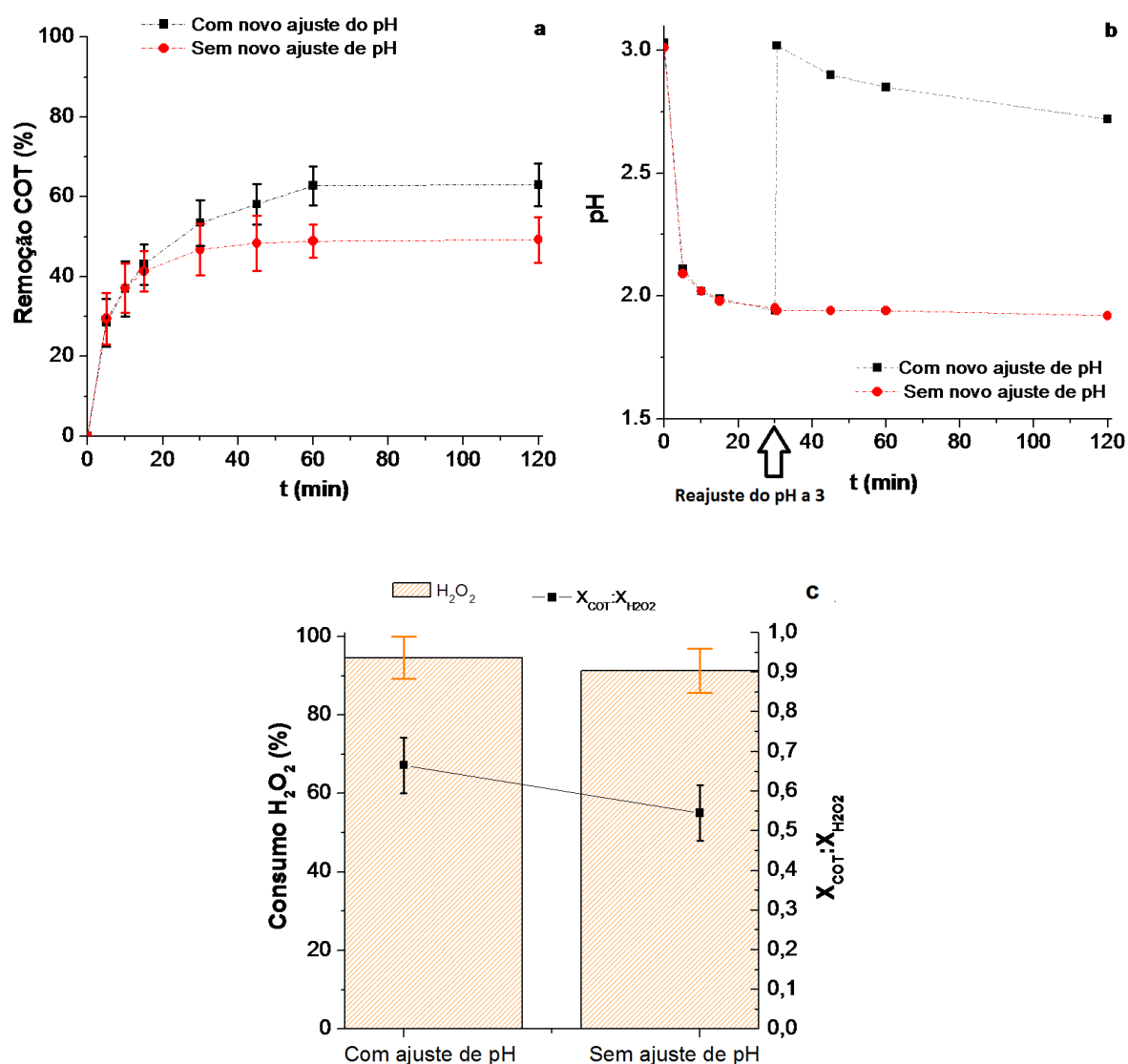


Figura 22- Efeito do reajuste do pH na remoção de COT (a); evolução do pH (b); consumo de H_2O_2 (c) durante a reação de Fenton numa coluna de borbulhamento (Caudal de ar = 1 mL/min; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$; $[\text{Fe}^{2+}] = 80 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$; $T = 22-24 \text{ }^\circ\text{C}$).

5. Conclusões e Propostas para Trabalho Futuro

5.1. Conclusões

Neste trabalho procedeu-se ao estudo da remoção e mineralização de *p*-nitrofenol de uma corrente líquida, pelo processo Fenton, utilizando uma coluna de borbulhamento. Com este estudo concluiu-se que:

- A alimentação de ar na base da coluna permitiu atingir uma mistura eficaz, evitando-se assim o uso de sistemas de agitação.
- O processo Fenton mostrou ser bastante eficaz para a remoção de *p*-nitrofenol tendo-se alcançado a remoção total do composto em menos de 5 minutos para todas as condições testadas.
- É de realçar a possibilidade de utilização deste processo a pHs neutros (ou próximos), o que pode ser altamente interessante a nível industrial, embora com menor mineralização. Tal comportamento pode em parte dever-se à súbita acidificação do meio resultante do processo de oxidação.
- Em alguns ensaios, principalmente nas reações em que se utilizou uma dose de H_2O_2 inferior à ótima, os intermediários PBQ, HQ e PNC foram detetados e quantificados em alguns tempos reacionais.
- A toxicidade do efluente, medidas ao fim de 120 minutos, foram nulas para todas as reações realizadas (relativamente à bactéria *Vibrio fischeri*).
- Com a adição total de H_2O_2 no início da reação, a mineralização máxima alcançada foi de aproximadamente 49% para o ensaio otimizado ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 80 \text{ mg/L}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,0$).
- A estratégia de adição gradual de H_2O_2 (de 5 em 5 minutos) permitiu atingir uma mineralização total muito superior – cerca de 69%.
- O reajuste do pH ao valor inicial de 3 durante a reação permitiu atingir uma

mineralização total de aproximadamente 63% após 2 h.

5.2. Propostas para Trabalho Futuro

Em estudos futuros sugere-se:

- Estudar o efeito da adição o mais gradual possível de H_2O_2 , por exemplo de 5 em 5 min, em simultâneo com o melhor ajuste possível do pH no decorrer da reação. Desta forma integram-se as duas estratégias aqui desenvolvidas, o que poderá levar a taxas de mineralização ainda maiores das que as já alcançadas.
- Com o objetivo de se determinarem as evoluções temporais dos intermediários, dever-se-á trabalhar com menores concentrações de oxidante, de catalisador, e porventura a temperaturas menores, diminuindo-se desta forma a velocidade do processo de oxidação. Poder-se-á também tentar retirar amostras a tempos muito curtos, inferiores a 5 minutos.
- Estudar a remoção do composto numa corrente gasosa, isto é, o composto orgânico, ao invés de já estar dissolvido na parte líquida, estaria presente na corrente gasosa e haveria uma transferência de massa gás-líquido em simultâneo com as reações oxidativas de Fenton na fase líquida; desta forma poder-se-ia tratar uma corrente gasosa e, subsequentemente, aplicar a mesma tecnologia ao tratamento simultâneo de correntes líquidas e gasosas.

6. Referências Bibliográficas

- Akita, K. and F. Yoshida (1973). "Gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns. Effects of liquid properties". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **12**(1): 76-80.
- Al-Dhowalia, K. H. (1982). "Trace volatile organics removal from water and wastewater by air stripping". UMI.
- Alber, M., H. Böhm, J. Brodesser, J. Feltes, K. Levsen and H. Schöler (1989). "Determination of nitrophenols in rain and snow". *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* **334**(6): 540-545.
- Andreozzi, R., V. Caprio, A. Insola and R. Marotta (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today* **53**(1): 51-59.
- Apha, A., WEF (1998). "Standard methods for the examination of water and wastewater". American Public Health Association, Washington, DC.
- Barb, W., J. Baxendale, P. George and K. Hargrave (1949). "Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide". *Nature* **163**(4148): 692-694.
- Barb, W., J. Baxendale, P. George and K. Hargrave (1951). "Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II.—The ferric ion reaction". *Transactions of the Faraday Society* **47**: 591-616.
- Baumbach, G. (2012). *Air Quality Control: Formation and Sources, Dispersion, Characteristics and Impact of Air Pollutants—Measuring Methods, Techniques for Reduction of Emissions and Regulations for Air Quality Control*, Springer Science & Business Media.
- Bautista, P., A. Mohedano, J. Casas, J. Zazo and J. Rodriguez (2008). "An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **83**(10): 1323-1338.
- Behkish, A., Z. Men, J. R. Inga and B. I. Morsi (2002). "Mass transfer characteristics in a large-scale slurry bubble column reactor with organic liquid mixtures". *Chemical Engineering Science* **57**(16): 3307-3324.

- Benitez, F., J. Acero, F. Real, F. Rubio and A. Leal (2001). "The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions". *Water Research* **35**(5): 1338-1343.
- Bhargava, S. K., J. Tardio, J. Prasad, K. Föger, D. B. Akolekar and S. C. Grocott (2006). "Wet oxidation and catalytic wet oxidation". *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**(4): 1221-1258.
- Busca, G., S. Berardinelli, C. Resini and L. Arrighi (2008). "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments". *Journal of Hazardous Materials* **160**(2): 265-288.
- Daly, J., S. Patel and D. Bukur (1992). "Measurement of gas holdups and sauter mean bubble diameters in bubble column reactors by dynamics gas disengagement method". *Chemical Engineering Science* **47**(13-14): 3647-3654.
- Daneshvar, N., M. Behnajady and Y. Z. Asghar (2007). "Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism". *Journal of Hazardous Materials* **139**(2): 275-279.
- Degaleesan, S., M. Dudukovic and Y. Pan (2001). "Experimental study of gas-induced liquid-flow structures in bubble columns". *AIChE Journal* **47**(9): 1913-1931.
- Devinny, J. S. and D. S. Hodge (1995). "Formation of acidic and toxic intermediates in overloaded ethanol biofilters". *Journal of the Air & Waste Management Association* **45**(2): 125-131.
- Dewes, I., A. Kuksal and A. Schumpe (1995). "Gas-density effect on mass-transfer in 3-phase sparged reactors". *Chemical Engineering Research & Design* **73**(6): 697-700.
- Di Paola, A., V. Augugliaro, L. Palmisano, G. Pantaleo and E. Savinov (2003). "Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **155**(1): 207-214.
- Du, Y., M. Zhou and L. Lei (2006). "Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process". *Journal of Hazardous Materials* **136**(3): 859-865.
- Eisenhauer, H. R. (1964). "Oxidation of phenolic wastes". *Journal (Water Pollution Control Federation)*: 1116-1128.

- Fan, L. S., A. Matsuura and S. H. Chern (1985). "Hydrodynamic characteristics of a gas-liquid-solid fluidized bed containing a binary mixture of particles". *AICHE Journal* **31**(11): 1801-1810.
- Feitz, A. J., J. Guan, G. Chattopadhyay and T. D. Waite (2002). "Photo-Fenton degradation of dichloromethane for gas phase treatment". *Chemosphere* **48**(4): 401-406.
- Fenton, H. (1894). "LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron". *Journal of the Chemical Society, Transactions* **65**: 899-910.
- Flaherty, K. and C. Huang (2003). "Continuous flow applications of Fenton's reagent for the treatment of refractory wastewaters".
- FUKUMA, M., K. MUROYAMA and A. YASUNISHI (1987). "Properties of bubble swarm in a slurry bubble column". *Journal of chemical Engineering of Japan* **20**(1): 28-33.
- Furusaki, S. (2001). *The expanding world of chemical engineering*, CRC Press.
- Gennaro, M., R. Aigotti, O. Zerbinati and S. Pittavino (1997). "An electrochemical process for the degradation of sulfonate-and phenol-derivatives in industrial effluents". *Journal of Environmental Science & Health Part A* **32**(3): 735-747.
- Goi, A. and M. Trapido (2002). "Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study". *Chemosphere* **46**(6): 913-922.
- Gu, L., X. Zhang and L. Lei (2008). "Degradation of aqueous p-nitrophenol by ozonation integrated with activated carbon". *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47**(18): 6809-6815.
- Guerra, R. (2001). "Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents". *Chemosphere* **44**(8): 1737-1747.
- Gulyas, H. (1992). "Secondary organic environmental pollutants which are generated during purification processes". Workshop "Pollution prevention technologies for developing countries".
- Guo, R.-t., W.-g. Pan, X.-b. Zhang, J.-x. Ren, Q. Jin, H.-j. Xu and J. Wu (2011). "Removal of NO by using Fenton reagent solution in a lab-scale bubbling reactor". *Fuel* **90**(11): 3295-3298.

- Handa, M., Y. Lee, M. Shibusawa, M. Tokumura and Y. Kawase (2013). "Removal of VOCs in waste gas by the photo-Fenton reaction: effects of dosage of Fenton reagents on degradation of toluene gas in a bubble column". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **88**(1): 88-97.
- Herrera-Melián, J., A. Martín-Rodríguez, A. Ortega-Méndez, J. Araña, J. Doña-Rodríguez and J. Pérez-Peña (2012). "Degradation and detoxification of 4-nitrophenol by advanced oxidation technologies and bench-scale constructed wetlands". *Journal of Environmental Management* **105**: 53-60.
- Hills, J. (1974). "Radial non-uniformity of velocity and voidage in a bubble column". *Trans. Inst. Chem. Eng* **52**(1).
- Hyndman, C. L., F. Larachi and C. Guy (1997). "Understanding gas-phase hydrodynamics in bubble columns: a convective model based on kinetic theory." *Chemical Engineering Science* **52**(1): 63-77.
- ISO, I. (2007). "11348-3. Water quality—determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test)—Part 3: method using freeze-dried bacteria". International Organization for Standardization, London, UK.
- Jennings, M., N. Krohn, R. Berry, M. Palazzolo, R. Parks and K. Fidler (1985). *Catalytic incineration for control of volatile organic compound emissions*, Noyes Publications Park Ridge.
- Kamenev, S., J. Kallas, R. Munter and M. Trapido (1995). "Chemical oxidation of biologically treated phenolic effluents". *Waste Management* **15**(3): 203-208.
- Kang, Y., Y. Cho, K. Woo and S. Kim (1999). "Diagnosis of bubble distribution and mass transfer in pressurized bubble columns with viscous liquid medium". *Chemical Engineering Science* **54**(21): 4887-4893.
- Kantarci, N., F. Borak and K. O. Ulgen (2005). "Bubble column reactors". *Process Biochemistry* **40**(7): 2263-2283.
- Kato, S., J.-i. Horiuchi and F. Yoshida (2015). *Biochemical engineering: a textbook for engineers, chemists and biologists*, John Wiley & Sons.
- Kavitha, V. and K. Palanivelu (2005). "Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **170**(1): 83-95.
-

- Khan, F. I. and A. K. Ghoshal (2000). "Removal of volatile organic compounds from polluted air". *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **13**(6): 527-545.
- Khatamian, M., A. Khandar, B. Divband, M. Haghighi and S. Ebrahimiasl (2012). "Heterogeneous photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous suspension by Ln (La 3+, Nd 3+ or Sm 3+) doped ZnO nanoparticles". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **365**: 120-127.
- Kiwi, J., C. Pulgarin and P. Peringer (1994). "Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment". *Applied Catalysis B: Environmental* **3**(4): 335-350.
- Koide, K., A. Takazawa, M. Komura and H. MATSUNAGA (1984). "Gas holdup and volumetric liquid-phase mass transfer coefficient in solid-suspended bubble columns". *Journal of Chemical Engineering of Japan* **17**(5): 459-466.
- Kolaczkowski, S., P. Plucinski, F. Beltran, F. Rivas and D. McLurgh (1999). "Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design". *Chemical Engineering Journal* **73**(2): 143-160.
- Krishna, R. and J. Van Baten (2003). "Mass transfer in bubble columns". *Catalysis Today* **79**: 67-75.
- Lafi, W. K. and Z. Al-Qodah (2006). "Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions". *Journal of Hazardous Materials* **137**(1): 489-497.
- Lamarche, P. and R. L. Droste (1989). "Air-stripping mass transfer correlations for volatile organics". *Journal (American Water Works Association)*: 78-89.
- Legrini, O., E. Oliveros and A. Braun (1993). "Photochemical processes for water treatment". *Chemical Reviews* **93**(2): 671-698.
- Leuenberger, C., J. Czuczwa, J. Tremp and W. Giger (1988). "Nitrated phenols in rain: atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants". *Chemosphere* **17**(3): 511-515.
- Lipczynska-Kochany, E. (1991). "Degradation of aqueous nitrophenols and nitrobenzene by means of the Fenton reaction". *Chemosphere* **22**(5-6): 529-536.

- Liu, P., R. Gregg, H. Sabol and N. Barkley (1994). "Engineered biofilter for removing organic contaminants in air". *Air & Waste* **44**(3): 299-303.
- Liu, Y., D. Wang, B. Sun and X. Zhu (2010). "Aqueous 4-nitrophenol decomposition and hydrogen peroxide formation induced by contact glow discharge electrolysis". *Journal of Hazardous Materials* **181**(1): 1010-1015.
- Liu, Y., J. Zhang, C. Sheng, Y. Zhang and L. Zhao (2010). "Simultaneous removal of NO and SO₂ from coal-fired flue gas by UV/H₂O₂ advanced oxidation process". *Chemical Engineering Journal* **162**(3): 1006-1011.
- Luck, F. (1996). "A review of industrial catalytic wet air oxidation processes". *Catalysis Today* **27**(1): 195-202.
- Luck, F. (1999). "Wet air oxidation: past, present and future". *Catalysis Today* **53**(1): 81-91.
- Ma, Y., S. Huang and J. Lin (2000). "Degradation of 4-nitrophenol using the Fenton process". *Water Science and Technology* **42**(3-4): 155-160.
- Mantzavinos, D. and E. Psillakis (2004). "Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **79**(5): 431-454.
- Marks, J. and T. Rhoads (1991). "Planning saves time and money, when installing VOC controls". *Chemical Processing* **5**: 42.
- Muller, F. and J. Davidson (1995). "On the effects of surfactants on mass transfer to viscous liquids in bubble columns". *Chemical Engineering Research & Design* **73**(A3): 291-296.
- Ozawa, T., Y. Ishiguro, K. Toyoda, M. Nishimura, T. Sasahara and T. Doi (2005). "Detection of decomposed compounds from an early stage fire by an adsorption/combustion-type sensor". *Sensors and Actuators B: Chemical* **108**(1): 473-477.
- Patterson, J. W. (1985). "Industrial wastewater treatment technology".
- Pera-Titus, M., V. Garcia-Molina, M. A. Baños, J. Giménez and S. Esplugas (2004). "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review". *Applied Catalysis B: Environmental* **47**(4): 219-256.

Pignatello, J. J. (1992). "Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide". *Environmental Science & Technology* **26**(5): 944-951.

Pignatello, J. J., E. Oliveros and A. MacKay (2006). "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **36**(1): 1-84.

Pino, L., R. Solari, S. Siquier, L. Antonio Estevez, M. Yepez and A. Saez (1992). "Effect of operating conditions on gas holdup in slurry bubble columns with a foaming liquid". *Chemical Engineering Communications* **117**(1): 367-382.

Poyatos, J. M., M. Muñoz, M. Almecija, J. Torres, E. Hontoria and F. Osorio (2010). "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art". *Water, Air, and Soil Pollution* **205**(1-4): 187-204.

Prakash, A., A. Margaritis, H. Li and M. Bergougnou (2001). "Hydrodynamics and local heat transfer measurements in a bubble column with suspension of yeast". *Biochemical Engineering Journal* **9**(2): 155-163.

Rivas, F. J., F. J. Beltrán, J. Frades and P. Buxeda (2001). "Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent". *Water Research* **35**(2): 387-396.

Rodrigues, C. S., L. M. Madeira and R. A. Boaventura (2013). "Optimization and economic analysis of textile wastewater treatment by photo-Fenton process under artificial and simulated solar radiation". *Industrial & Engineering Chemistry Research* **52**(37): 13313-13324.

Rosenfeldt, E. J., P. J. Chen, S. Kullman and K. G. Linden (2007). "Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation". *Science of the Total Environment* **377**(1): 105-113.

Ruddy, E. N. and L. A. Carroll (1993). "Select the best VOC control strategy". *Chemical Engineering Progress*; (United States) **89**(7).

Ruhl, M. J. (1993). "Recover VOCs via adsorption on activated carbon". *Chemical Engineering Progress*; (United States) **89**(7).

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley & Sons.

Samet, Y., E. Hmani and R. Abdelhédi (2012). "Fenton and solar photo-Fenton processes for the removal of chlorpyrifos insecticide in wastewater". *Water Sa* **38**(4): 537-542.

Schumpe, A. and W. D. Deckwer (1987). "Organic liquids in a bubble column: holdups and mass transfer coefficients". *AIChE Journal* **33**(9): 1473-1480.

Schumpe, A. and G. Grund (1986). "The gas disengagement technique for studying gas holdup structure in bubble columns". *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **64**(6): 891-896.

Sellers, R. M. (1980). "Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate". *Analyst* **105**(1255): 950-954.

Shah, Y., B. G. Kelkar, S. Godbole and W. D. Deckwer (1982). "Design parameters estimations for bubble column reactors". *AIChE Journal* **28**(3): 353-379.

Skoumal, M., P.-L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, R. M. Rodríguez, J. A. Garrido and E. Brillas (2006). "Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light". *Applied Catalysis B: Environmental* **66**(3): 228-240.

Stasinakis, A. (2008). "Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—a mini review". *Global NEST Journal* **10**(3): 376-385.

Stenzel, M. H. (1993). "Remove organics by activated carbon adsorption". *Chemical Engineering Progress*; (United States) **89**(4).

Substances, A. f. T. and D. Registry (1992). *Toxicological Profile for Nitrophenols: 2-Nitrophenol and 4-Nitrophenol*, US Department of Health and Human Services, Public Health Service Atlanta, GA, USA.

Szpyrkowicz, L., C. Juzzolino and S. N. Kaul (2001). "A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent". *Water Research* **35**(9): 2129-2136.

Tahraoui, K., R. Samson and D. Rho (1994). Biodegradation of BTX from waste gases in a biofilter reactor. *Proceedings: A & WMA ANNUAL MEETING*, Air & Waste Management Association.

Tasseroul, L., S. L. Pirard, S. D. Lambert, C. A. Páez, D. Poelman, J.-P. Pirard and B. Heinrichs (2012). "Kinetic study of p-nitrophenol photodegradation with modified TiO₂ xerogels". Chemical Engineering Journal **191**: 441-450.

Tokumura, M., R. Nakajima, H. T. Znad and Y. Kawase (2008). "Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas-liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction". Chemosphere **73**(5): 768-775.

Tokumura, M., Y. Wada, Y. Usami, T. Yamaki, A. Mizukoshi, M. Noguchi and Y. Yanagisawa (2012). "Method of removal of volatile organic compounds by using wet scrubber coupled with photo-Fenton reaction—Preventing emission of by-products". Chemosphere **89**(10): 1238-1242.

Trapido, M. and J. Kallas (2000). "Advanced oxidation processes for the degradation and detoxification of 4-nitrophenol". Environmental Technology **21**(7): 799-808.

Verma, A. and S. Rai (2003). "Studies on surface to bulk ionic mass transfer in bubble column". Chemical Engineering Journal **94**(1): 67-72.

Webster, T., E. Torres and S. Basrai (1995). Study of bio-filtration for control of odours, VOC and toxic emissions from wastewater treatment plants—phase II. Bench and pilot scale experiments. Proceedings of the 1995 Conference on Bio-filtration, Los Angeles, California, October.

Wilkinson, P. M., H. Haringa and L. L. Van Dierendonck (1994). "Mass transfer and bubble size in a bubble column under pressure". Chemical Engineering Science **49**(9): 1417-1427.

William, J. and P. Lead (1997). "VOC control strategies in plant design". Chemical Processing: Project Engineering Annual **44**.

Yang, L., S. Luo, Y. Li, Y. Xiao, Q. Kang and Q. Cai (2010). "High efficient photocatalytic degradation of p-nitrophenol on a unique Cu₂O/TiO₂ pn heterojunction network catalyst". Environmental Science & Technology **44**(19): 7641-7646.

Zhan, F., C. Li, G. Zeng, S. Tao, Y. Xiao, X. Zhang, L. Zhao, J. Zhang and J. Ma (2013). "Experimental study on oxidation of elemental mercury by UV/Fenton system". Chemical Engineering Journal **232**: 81-88.

Zhang, H., C. Fei, D. Zhang and F. Tang (2007). "Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method". Journal of Hazardous Materials **145**(1): 227-232.

Zhang, W., X. Xiao, T. An, Z. Song, J. Fu, G. Sheng and M. Cui (2003). "Kinetics, degradation pathway and reaction mechanism of advanced oxidation of 4-nitrophenol in water by a UV/H₂O₂ process". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **78**(7): 788-794.

Zhao, B., G. Mele, I. Pio, J. Li, L. Palmisano and G. Vasapollo (2010). "Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe–TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst". *Journal of Hazardous Materials* **176**(1): 569-574.

Zhou, G.-M. and H. H. Fang (1997). "Co-degradation of phenol and m-cresol in a UASB reactor". *Bioresource Technology* **61**(1): 47-52.

Zilli, M., A. Converti, A. Lodi, M. D. Borghi and G. Ferraiolo (1993). "Phenol removal from waste gases with a biological filter by *Pseudomonas putida*". *Biotechnology and Bioengineering* **41**(7): 693-699.

Zilli, M., B. Fabiano, A. Ferraiolo and A. Converti (1996). "Macro-kinetic investigation on phenol uptake from air by biofiltration: Influence of superficial gas flow rate and inlet pollutant concentration". *Biotechnology and Bioengineering* **49**(4): 391-398.

Anexo A - Curvas de Calibração para Validação dos Dados em HPLC

A.1. *p*-Nitrofenol

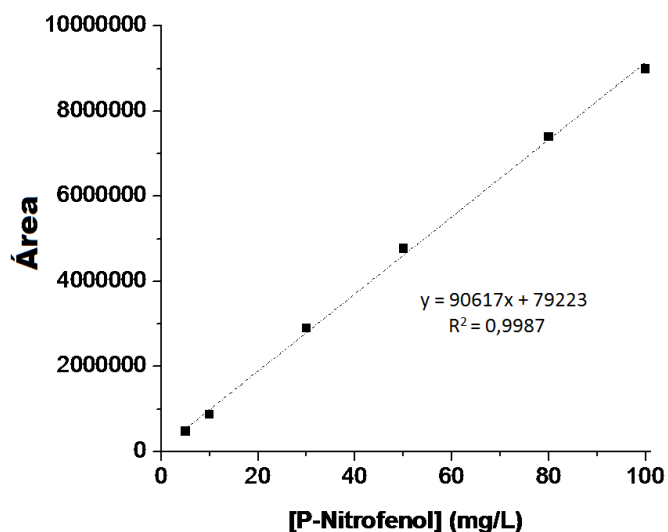


Figura 23- Curva de calibração do *p*-nitrofenol por HPLC-DAD

Tabela 3-Parâmetros estatísticos, Precisão, Robustez e efeito da neutralização ou da adição de Na_2SO_3 do método de HPLC-DAD para determinação do *p*-nitrofenol

<u>Dados estatísticos</u>		<u>Robustez e Precisão</u>				<u>Resposta à neutralização ou à adição de Na₂SO₃</u>		
S _{y/x}	1,45×10 ⁵	%R	102			Padrão de 50 mg/L		
S _a	1,51×10 ³						Conc. (mg/L)	T retenção (min)
S _b	8,68×10 ⁴		[PNF] (mg/L)			PNF	50,7	45,2
L.D.* (mg/L)	2,872	n=5	5	50	100	PNF c/ Na ₂ SO ₃	497,1	55,2
		C.V.**	1,0	1,2	0,7	PNF a pH 7	50,8	45,2

*L.D. – Limite de detecção

**C.V.- coeficiente de variação

*L.D. - Limite de detecção
 **C.V.- coeficiente de variação

A.2. *p*-nitrocatecol

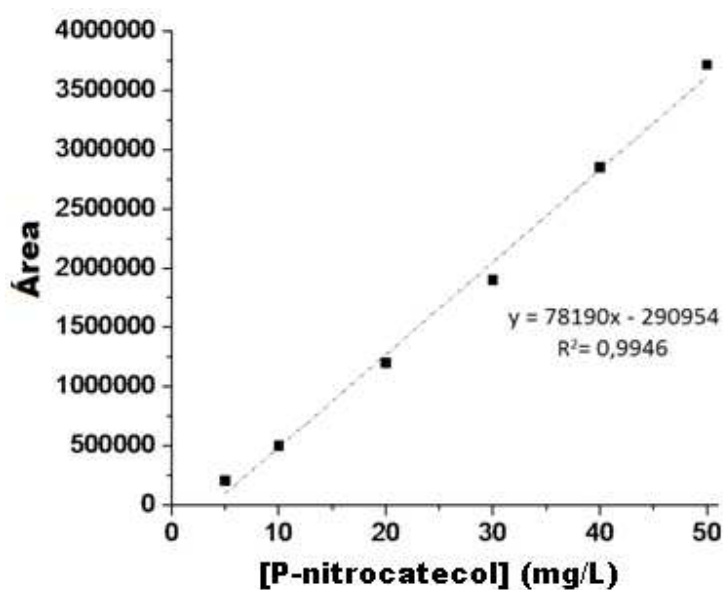


Figura 24- Curva de calibração do *p*-nitrocatecol por HPLC-DAD

Tabela 4- Parâmetros estatísticos, Precisão, Robustez e efeito da neutralização ou da adição de Na_2SO_3 do método de HPLC-DAD para determinação do *p*-nitrocatecol.

<u>Dados estatísticos</u>		<u>Robustez e Precisão</u>				<u>Resposta à neutralização ou à</u> <u>adição de</u> Na ₂ SO ₃		
S _{y/x}	1,84×10 ⁵	%R	97			Padrão de 50 mg/L		
S _a	3,93×10 ³						Conc. (mg/L)	T retenção (min)
S _b	1,19×10 ⁵		[PNC] (mg/L)			PNC	50,0	30,7
L.D.* (mg/L)	4,573	n =5	5	20	50	PNC c/ Na ₂ SO ₃	395,8	40,7
*L.D. – Limite de detecção **C.V.- coeficiente de variação		C.V.**	2,5	0,0	0,1	PNC a pH 7	50,0	30,0

*L.D. – Limite de detecção
 **C.V.- coeficiente de variação

A.3. *p*-Benzoquinona

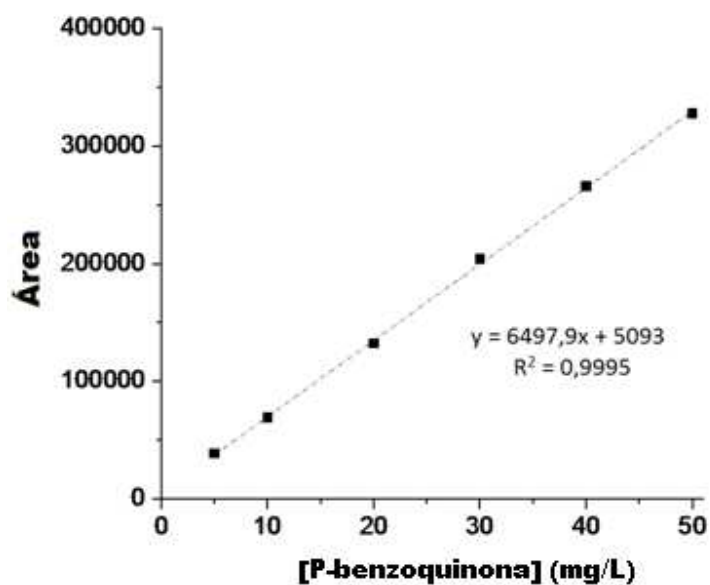


Figura 25- Curva de calibração da *p*-benzoquinona por HPLC-DAD

Tabela 5- Parâmetros estatísticos, Precisão, Robustez e efeito da neutralização ou da adição de Na₂SO₃ do método de HPLC-DAD para determinação da *p*-benzoquinona

<u>Dados estatísticos</u>		<u>Robustez e Precisão</u>				<u>Resposta à neutralização ou à adição de Na₂SO₃</u>		
S _{y/x}	3,80×10 ³	%R	102			Padrão de 50 mg/L		
S _a	8,13×10 ¹						Conc. (mg/L)	T retenção (min)
S _b	2,47×10 ³		[PBQ] (mg/L)			PBQ	49,8	8,5
L.D.* (mg/L)	1,139	n =5	5	20	50	PBQ c/ Na ₂ SO ₃	1340,8	3,4
*L.D. – Limite de detecção **C.V.- coeficiente de variação		C.V.**	0,7	0,4	1,2	PBQ a pH 7	50,2	8,6

*L.D. – Limite de detecção
 **C.V.- coeficiente de variação

A.4. Hidroquinona

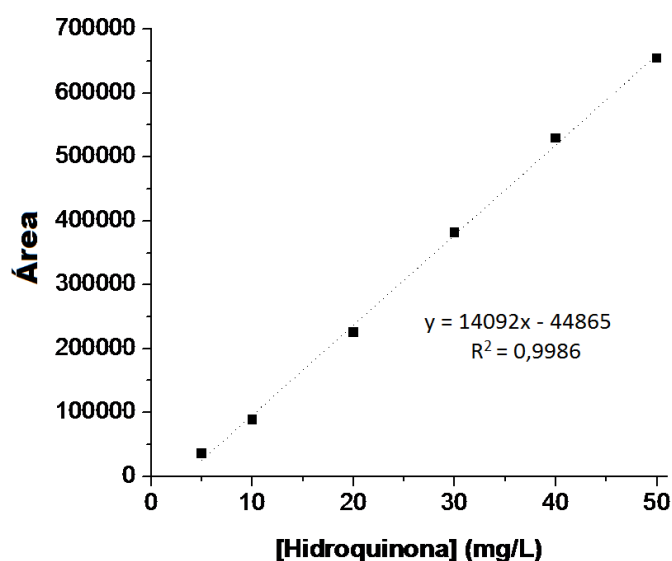


Figura 26- Curva de calibração da hidroquinona por HPLC-DAD

Tabela 6- Parâmetros estatísticos, Precisão, Robustez e efeito da neutralização ou da adição de Na_2SO_3 do método de HPLC-DAD para determinação da hidroquinona

<u>Dados estatísticos</u>		<u>Robustez e Precisão</u>				<u>Resposta à neutralização ou à</u> <u>adição de</u> Na ₂ SO ₃		
S _{y/x}	2,47×10 ⁴	%R	98			Padrão de 50 mg/L		
S _a	5,29×10 ²						Conc. (mg/L)	T retenção (min)
S _b	1,60×10 ⁴		[HQ] (mg/L)			HQ	49,6	5,1
L.D.* (mg/L)	3,416	n =5	5	20	50	HQ c/ Na ₂ SO ₃	416,3	3,2
		C.V.**	1,0	0,5	0,5	HQ a pH 7	49,4	5,1

*L.D. – Limite de deteção

**C.V.- coeficiente de variação

*L.D. – Limite de detecção
 **C.V.- coeficiente de variação

Anexo B – Cálculo dos intervalos de confiança das medições

B.1. Cálculo do intervalo de confiança das concentrações de *p*-nitrofenol e dos intermediários

O intervalo (com 95% de confiança) para a concentração de uma amostra (C) é dado por:

$$C \pm 2 S_c, \text{ em que:} \quad (22)$$

$$S_c = \frac{S_{Y/X}}{m} \sqrt{\frac{1}{L} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{Y}_c - \bar{Y})^2}{m^2 \times \sum (X_i - \bar{X})^2}}, \quad (23)$$

L: número de medições da amostra;

$\bar{Y}_c$: média das L leituras da amostra;

$\bar{Y}$: média das leituras das N soluções padrão que foram usadas para construir a recta de calibração;

X_i : concentração de cada padrão usado para fazer a reta de calibração;

$\bar{X}$: concentração média dos padrões usados para fazer a reta de calibração;

m: declive da reta de calibração;

$S_{Y/X}$: desvio padrão dos residuais;

B.2. Cálculo do intervalo de confiança para os valores de COT e de H₂O₂ residual

O intervalo de confiança para os valores de COT e de H₂O₂ residual é dado por:

$$x_m \pm t_{student} \times \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (24)$$

x_m : valor médio das duas medições;

s: desvio padrão;

n: número de medições (neste caso, n = 2)

$t_{student}$: fator de t-student para um determinado intervalo de confiança (neste caso, $t_{student} = 1$ para um intervalo de confiança de 50%)

Os desvios padrões (S_y) da remoção de COT, do consumo de H₂O₂ e da eficiência de consumo de H₂O₂ foram calculados através das fórmulas de propagação de erros para subtrações (eq. 25) e para divisões (eq.26):

$$S_Y = \sqrt{S_{x1}^2 + S_{x2}^2} \quad (25)$$

$$S_y = y \times \sqrt{\left(\frac{S_{x1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{S_{x2}}{x_2}\right)^2} \quad (26)$$

Anexo C - Avaliação do Efeito do Caudal de Gás e Mistura na Coluna

C.1. Caudal de 2,5 mL/min

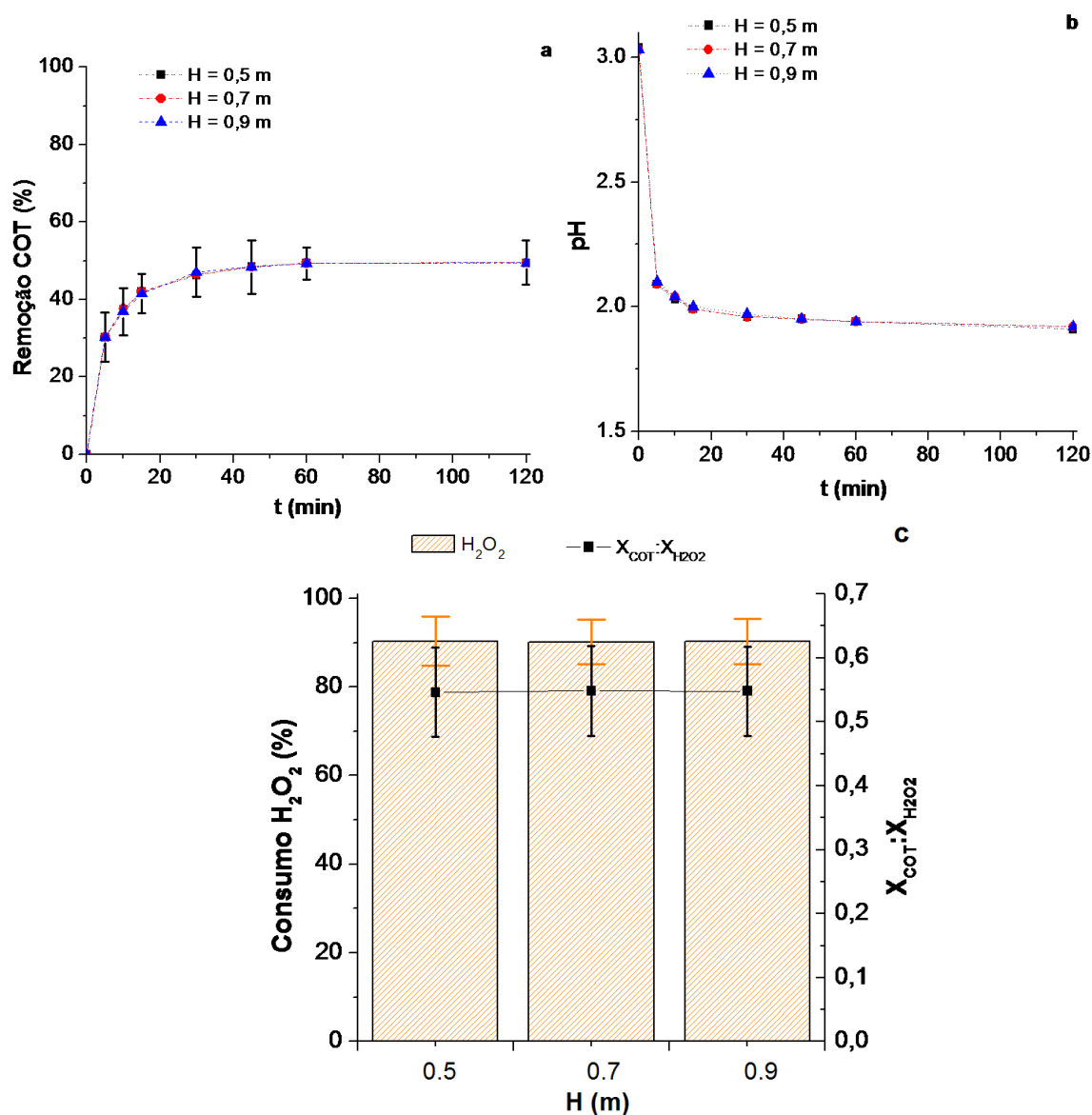


Figura 27-Remoção de COT (a) e evolução do pH (b) ao longo dos 120 minutos de reação, consumo de H_2O_2 e eficiência de uso do oxidante ($X_{COT}:X_{H_2O_2}$) (c) ao fim de 120 minutos de reação para o caudal 2,5 mL/min ($pH_{inicial} = 3$, $[H_2O_2] = 1,6$ g/L e $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L).

C.2. Caudal de 5 mL/min

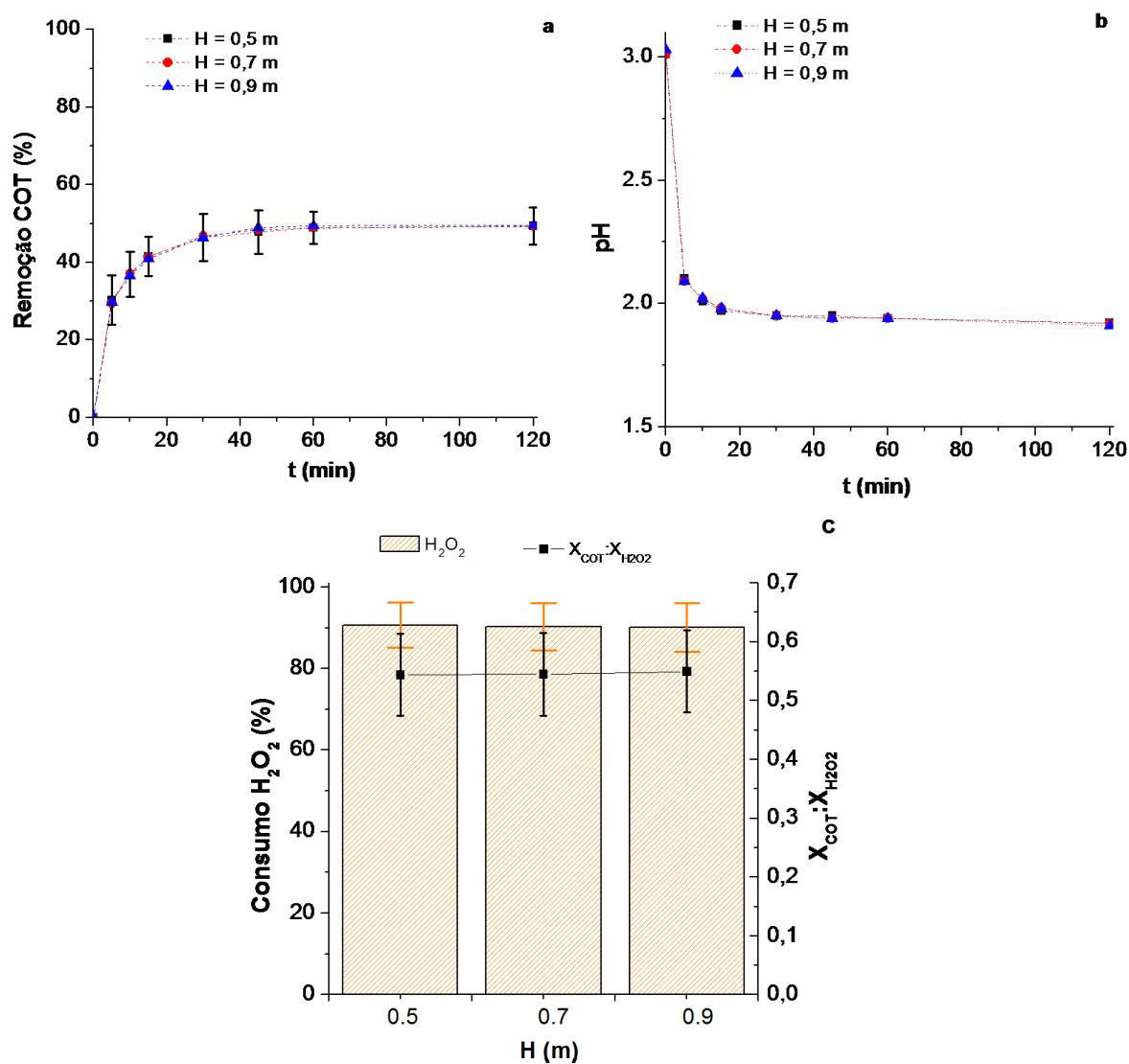


Figura 28- Remoção de COT (a) e evolução do pH (b) ao longo dos 120 minutos de reação, consumo de H_2O_2 e eficiência de uso do oxidante ($X_{COT}:X_{H_2O_2}$) (c) ao fim de 120 minutos de reação para o caudal 5 mL/min ($pH_{inicial} = 3$, $[H_2O_2] = 1,6$ g/L e $[Fe^{2+}] = 80$ mg/L).