TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS POR OXIDAÇÃO CATALÍTICA COM K-MnO₂/CeO₂

OILY WASTEWATER TREATMENT FOR CATALYTIC OXIDATION WITH K-MNO₂/CeO₂

JERÔNIMO, Carlos Enrique de Medeiros^{1*}; FERNANDES, Hermano Gomes²;
SOUSA, João Fernandes³;

¹ Universidade Potiguar, Natal – RN, Brasil.

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Engenheiro Químico, Natal – RN, Brasil.

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Professor do Departamento de Engenharia Química, Natal – RN, Brasil.

** Autor correspondente*
E-mail: c_enrique@hotmail.com

Received 3 April 2012; received in revised form 4 April 2012; accepted 24 August 2012

RESUMO

A busca de alternativas para o tratamento de efluentes industriais, sobretudo, de elevada toxidez é uma das principais dificuldades dos sistemas de tratamento industrial. O presente trabalho tem como objetivo utilizar o potássio como promotor de elétrons para a oxidação, impregnando-o ao catalisador MnO₂/CeO₂ a fim de degradar o efluente industrial oleoso oriundo do beneficiamento da castanha de caju na presença de oxigênio. Os experimentos foram realizados em um reator de leito de lama. Nos experimentos foram mantidas constantes a concentração inicial de LCC (líquido da castanha de caju) no efluente (0,8 g/L), principal contaminante do efluente desta atividade industrial, a velocidade de agitação (900 rpm) e a porcentagem de potássio impregnado (1%). As variáveis operacionais avaliadas foram: concentração mássica do catalisador (4,0 e 5,0 g/L), pressão total do sistema (300 e 900 psi) e temperatura (80 a 130°C). Os ensaios evidenciaram que o composto K-MnO₂/CeO₂ demonstra uma boa atividade como catalisador no processo de oxidação úmida do efluente, atingindo níveis de eficiência superiores a 90%. As melhores condições operacionais encontradas para realização da reação de degradação catalítica do efluente foram: concentração de catalisador de 5,0 g/L e temperatura de 130°C, não tendo a pressão um efeito pronunciado.

Palavras-chave: Oxidação Úmida, Óxido de cério e manganês, Potássio, DQO.

ABSTRACT

The search for alternatives for the treatment of industrial effluents, especially high toxicity is one of the main difficulties of the industrial treatment systems. This work aims to use potassium as a promoter of electrons for the oxidation to the catalyst by impregnating it MnO₂/CeO₂ to degrade the effluent coming from the processing of cashew nuts in the presence of oxygen. The experiments were performed in a slurry bed reactor. In the experiments were kept constant initial concentration in the effluent LCC (0.8 g/L), a major contaminant in the effluent of industrial activity, the stirring speed (900 rpm) and potassium impregnated percentage (1%). The operational parameters were: mass concentration of the catalyst (4.0 and 5.0 g/L), full system pressure (300 to 900 psi) and temperature (80-130°C). The tests showed that the composite K-MnO₂/CeO₂ demonstrates good activity as a catalyst in the process of wet oxidation of the effluent, reach levels above 90% removal. The best operating conditions found to perform the catalytic reaction of degradation of the effluent were: catalyst concentration of 5.0 g / L and 130°C, having a pronounced effect on the pressure.

Keywords: Wet oxidation, cerium oxide and manganese, potassium, COD.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com os recursos hídricos, impactados pelo despejo de cargas de elevado potencial poluidor, principalmente no que contempla a preservação de corpos d'água, é alvo de inúmeras pesquisas no mundo, dentre essas citam-se alguns casos estudados, tais como: Debellefontaine (1996); Qin *et al* (2001); Faria (2009), Cuevas (2011) dentre outros.

O direcionamento dado a estas investigações, em quase sua maioria, seguiu para o tratamento de despejos industriais ou domésticos, a fim de que os corpos receptores não venham a ser prejudicados. Para tal, o abatimento da composição tóxica torna-se o principal ponto dos objetivos dos processos.

Entre os efluentes que se enquadram com elevados teores de componentes tóxicos, em especial, os derivados do fenol, estão os oriundos do processamento da castanha de caju, em função da contaminação exercida pelo óleo, ou melhor, líquido da castanha de caju (LCC), conforme descreve Jerônimo (2010). Logo, processos mais robustos que reduzam tais níveis, visto que são inibidores da atividade microbiológica nos processos de tratamento biológico, se fazem necessários. Sendo assim, a aplicação da oxidação úmida catalítica se torna uma possível rota para aplicação no tratamento destes.

A técnica de oxidação úmida catalítica de efluentes industriais ricos em compostos fenólicos (oriundos de fontes oleosas) é um dos direcionamentos técnicos dados, e é alvo de inúmeras pesquisas, dentre essas as descritas por Santiago Jr (2004) e Li (2012); no estado da arte das referidas pesquisas. E, estas vêm sendo aplicada com boa eficiência em substituição ao tratamento biológico convencional uma vez que os efluentes contendo compostos fenólicos em concentrações elevadas podem ser inadequados a este tipo de tratamento.

Contudo, os catalisadores utilizados nos processos de oxidação apresentam perda de atividade em decorrência da deposição de compostos poliméricos na superfície dos sítios ativos havendo, portanto, necessidade de desenvolver novos catalisadores bem como outros que possam atuar junto com promotores e minimizem o processo de desativação (Santiago, 2004).

Metais alcalinos (sódio e potássio) e alcalinos terrosos (estrôncio e bário), em catalisadores, têm sido atualmente indicados por Larachi *et al.* (2001) e Mazende *et al.* (2003) como promotores mais ativos e menos susceptíveis a produtos que se depositam nos sítios catalíticos e que provocam a desativação em um tempo de reação muito curto o que redireciona a reação seletivamente à formação de produtos desejados como CO_2 e H_2O .

Santiago Jr. (2004) define que o composto $\text{K-MnO}_2/\text{CeO}_2$ demonstra ótima atividade como catalisador no processo de oxidação úmida do fenol, quando comparado com o catalisador $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$. Esta qualidade se dá devido ao envolvimento do potássio impregnado, pois o mesmo age como modificador ou promotor químico, aumentando a performance e estabilidade do catalisador

Diante desse quadro o presente trabalho pretende avaliar a cinética de oxidação úmida deste efluente em um reator *slurry* (leito de lama) na presença do catalisador $\text{K-MnO}_2/\text{CeO}_2$ mediante condições operacionais planejadas experimentalmente no tocante a temperatura, pressão e concentração do catalisador.

A cinética experimental deste trabalho foi realizada com um efluente oleoso oriundo do processo de beneficiamento da castanha de caju. Este efluente é bastante interessante para o estudo da cinética de oxidação úmida catalítica uma vez que o mesmo é rico em substâncias fenólicas, apresentando problemas ao tratamento biológico.

A degradação foi testada mediante o emprego de um catalisador metálico a base de cério e manganês, dopado com 1% de potássio (aplicado a partir de hidróxido de potássio).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os efluentes coletados foram oriundos dos processos de lavagem e umidificação da castanha de caju, de uma indústria de beneficiamento de castanha, localizada no interior do Rio Grande do Norte.

As coletas foram realizadas após o sistema de tratamento primário de efluentes, conforme descrito por Jerônimo (2010).

Figura 1. Módulo Experimental dos Ensaio de Oxidação Úmida Catalítica do LCC.

Os ensaios da oxidação úmida foram realizados em um reator do tipo *slurry* (leito de lama) conectado a um sistema de controle de temperatura, pressão e velocidade de agitação, conforme a Figura 1.

O procedimento empregado para realização dos experimentos consistiu na reprodução das etapas utilizadas por Santiago Jr (2004) e Jerônimo (2010):

- 1) O reator foi preenchido com 300 mL da solução de LCC (0,8 g/L de LCC), juntamente com a massa do catalisador (conforme padronização do experimento, indicada na Tabela 1) devidamente ajustado para a realização da reação;
- 2) O reator foi fechado e submetido à agitação mecânica de 900 RPM.
- 3) Uma purga, de 10 minutos, com oxigênio puro, foi realizada para garantir que a fase gasosa seja composta exclusivamente por oxigênio;
- 4) O reator foi condicionado a pressão desejada e aquecido até a temperatura de operação;
- 5) No momento da inserção da solução, considerado como tempo zero da reação e, após conduziu-se rapidamente o reator à pressão desejada, iniciou-se o procedimento da coleta das amostras. Um volume aproximado de 10 mL foi coletado durante a reação, em intervalos de 20 minutos;

6) No final da reação, o sistema de aquecimento e de agitação do reator foi desligado, a válvula de alimentação da fase gasosa foi fechada e o reator foi rapidamente resfriado através de serpentina até atingir a temperatura ambiente. Neste instante, o reator foi descarregado e a mistura reacional foi separada do catalisador, por filtração.

O catalisador $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ foi sintetizado pelo método de co-precipitação, seguindo modelos adaptados de Santiago JR (2004); Tang *et al* (2008) e Faria *et al* (2009).

A síntese dos catalisadores consistiu da co-precipitação dos óxidos de manganês (IV) e cério (IV) cujo procedimento descreve-se a seguir: Preparação de 100 mL de uma solução mista dos cloretos de manganês (II) e cério (III) com concentração total de 150 g/L e razão molar nominal de 7:3, ou seja, 7 moles de MnCl_2 para 3 moles de CeCl_3 ; Adição à solução mista, por gotejamento e sob agitação constante, de uma solução de hidróxido de sódio 3 M; Separação por filtração do precipitado seguido da lavagem com água destilada para a retirada do cloreto (verificando sempre com nitrato de prata), secagem a 100°C por 4 horas e, finalmente trituração até a obtenção de um pó fino; A etapa final consistirá da calcinação e oxidação do catalisador a temperatura de 350°C durante 3 horas na presença de oxigênio.

O dispositivo para calcinação e ativação do catalisador era composto de uma mufla com temperatura programada, seguindo metodologia semelhante a utilizada por Hussain *et al* (2001). A vazão de ar fornecida pela bomba foi mantida constante durante a operação de calcinação.

Após a calcinação e resfriamento do catalisador, este foi submetido a um processo de peneiramento, visando classificá-lo em várias faixas granulométricas de partículas.

A adição de promotores ao catalisador (do tipo potássio, por exemplo) foi realizada para de minimizar o processo de desativação do catalisador. Para adição do potássio, foi utilizada uma solução do precursor nitrato de potássio, o qual foi impregnado ao catalisador $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$. Em seguida, o catalisador foi calcinado sob fluxo de ar à 400°C durante 4 horas. Finalmente o catalisador foi submetido à caracterização..

Os níveis operacionais, realizados em duplicata, foram estabelecidos conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Níveis Experimentais dos Ensaio de Oxidação do LCC

Temperatura (°C)	Pressão (psi)	Concentração do Catalisador (g/L)
80	200	4
100	300	5
110	600	
130	900	

A escolha das condições operacionais foi planejada com base no trabalho realizado por Santiago Jr (2005), considerando efluentes sintéticos de composição fenólica.

O monitoramento dos índices de oxidação do efluente foi obtido realizando as análises da Demanda Química de Oxigênio (DQO), mediante a técnica de refluxo-espectrofotométrico. Além disso, o pH do meio foram registrados (por pHmetro digital da marca DIGIMED) em função do tempo de reação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Influência da Temperatura

A fim de avaliar a influência da temperatura, foram realizados experimentos para analisar o efeito da variação da temperatura sobre a oxidação úmida do LCC em presença do catalisador $K-MnO_2/CeO_2$. A influência da temperatura foi verificada efetuando-se a reação a temperaturas de 80°C, 100°C, 110°C e 130°C, com a pressão fixada em 300 psi, concentração inicial de LCC em 0,8 g/L e do catalisador de 5,0 g/L. As curvas de degradação do substrato em função do tempo estão dispostas na Figura 2.

Observando-se as inclinações das curvas no tempo de 5 minutos, constata-se como esperado, que quanto mais alta é a temperatura maior a taxa de consumo inicial do LCC. Todavia, observa-se também uma estabilização da fração residual do efluente com o tempo de reação, ocasionada provavelmente devido à formação de depósitos carbonáceos nos sítios ativos do catalisador, oriundos do produto da

oxidação (CO_2), reduzindo a atividade catalítica. Este fenômeno é mais acentuado a medida que aumenta-se a temperatura da reação.

O perfil da fração residual obtido a temperatura de 80°C, observado na Figura 2, demonstra a eficiência do catalisador em temperaturas inferiores a 130°C. Vale ressaltar que segundo Larachi *et al* (1999) a temperatura de 80°C é uma das mais baixas utilizadas na oxidação catalítica de efluentes fenólicos.

3.2. Influência da pressão

O efeito da pressão sobre o processo de oxidação catalítica do fenol foi determinado analisando pressões de oxigênio no intervalo de 300-900 psi, mantendo-se a temperatura, a concentração inicial do LCC e a concentração do catalisador em 130°C, 0,8 g/L e 5,0 g/L, respectivamente.

A Figura 3 apresenta a variação da fração residual do LCC em função do tempo. Para as quatro pressões estudadas, as curvas demonstram uma influência pouco significativa sobre a taxa de consumo desse efluente na presença do catalisador.

Figura 3. Frações residuais de LCC em função do tempo de reação (■) 200 psi, (◆) 300 psi, (▲) 600 psi e (X) 900 psi.

O efeito da pressão é pouco pronunciado, tendo em vista que, mesmo na pressão mais baixa (200 psi), a concentração de oxigênio se encontra em excesso suficientemente elevado em relação a concentração do LCC presente no meio reacional. Indicando que a velocidade global de consumo dos fenóis do efluente não é

controlada pela transferência de massa gás-líquido, e sim pelas fases líquido-sólido catalítico nas mesmas condições experimentais estudadas.

Observa-se, também, que as quatro curvas são estabilizadas praticamente num mesmo valor de fração residual evidenciando que a variação da pressão não apresenta influência significativa sobre a formação de depósitos carbonáceos nos sítios catalíticos.

3.3. Influência da Concentração do catalisador

O efeito da concentração do catalisador ($\text{K-MnO}_2/\text{CeO}_2$) foi testado com concentração do catalisador de 4,0 g/L e 5,0 g/L. A concentração de LCC inicial foi de 0,8 g/L temperatura em 130 °C e a pressão do sistema em 300 psi. A Figura 4, abaixo apresenta o perfil das frações residuais de LCC em função do tempo de reação.

A taxa de consumo inicial e a conversão final da Demanda Química de Oxigênio, são fortemente influenciadas pela presença do potássio impregnado no catalisador. Um aumento na concentração do catalisador melhora consideravelmente a taxa de degradação do efluente, atingindo-se níveis de até 100% de remoção da DQO solúvel. O efeito prejudicial da concentração inicial do mesmo e o efeito benéfico da carga do catalisador na conversão do LCC sugerem que a reação de oxidação úmida seja altamente dependente na carga do catalisador para a razão da concentração inicial do LCC, como é o caso dos catalisadores heterogêneos que suportam a desativação.

Figura 4. Frações residuais de LCC em função do tempo de reação (♦) 4,0 g/L, (■) 5,0 g/L

Observa-se que a massa de catalisador por unidade de volume do reator tem pouca influência sobre a taxa de consumo inicial do LCC, sendo um pouco maior nos instantes iniciais (12 min) para a concentração do catalisador de 5,0 g/L. Isto se justifica pelo fato do aumento do número de sítios ativos como aumento da concentração do catalisador. Este comportamento também foi descrito por Larachi *et al* (1998a), realizando estudos de oxidação total de efluentes fenólicos com o mesmo catalisador.

Este comportamento foi também descrito por Larachi *et al* (1998) o qual baseou-se nas interpretações dos resultados apresentados por Sadana e Katze (1974) e Arai e Ogawa (2009). Os autores comentam que, se a reação ocorresse apenas na superfície do catalisador através de um mecanismo via radical livre, a taxa de reação observada por unidade de massa de catalisador seria, consequentemente, independente da concentração do catalisador. Por outro lado, se a reação envolvesse um mecanismo composto de uma etapa heterogênea com formação de radicais livres e uma etapa homogênea onde estes radicais livres reagiriam formando intermediários e gerando novos radicais, a taxa de consumo por unidade de massa de catalisador poderia ser uma função da concentração de catalisador.

Segundo Larachi *et al.* (2001), a função principal do catalisador é interagir com o potássio, direta ou indiretamente, produzindo os radicais ativos no primeiro passo da reação. O potássio possui a característica de elétron-doador, capturando o oxigênio do meio reacional formando K_2O , o qual se transforma subsequente em peróxido O_2^{2-} , tornando-o um ambiente rico em elétrons, propício para ativação do oxigênio, contribuindo na produção de mais peróxido no catalisador. Este mecanismo favorece uma melhor performance de reação de oxidação, fazendo com que, em um tempo inferior a 120 minutos, haja menos formação de depósitos carbonáceos e menos formação de intermediários que venham a envenenar rapidamente a superfície do catalisador.

Zang *et al.* (1999) investigaram a relação composição atividade do catalisador $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ (preparado por co-precipitação) com razões atômicas de $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ variando de 0 a 100%. Os resultados mostraram que a atividade

catalítica foi grandemente influenciada pela composição do catalisador. O catalisador com razão Mn/Ce = 6/4 foi o mais ativo na redução da concentração do carbono orgânico total (TOC); e exibiu uma superfície rica em elétron a qual pode ser muito importante na ativação do oxigênio adsorvido.

Eles mostraram também que, quando associados com óxidos de metais de transição, o óxido de cério promove liberação de oxigênio, aumenta a mobilidade do oxigênio, forma superfícies e valências e desenvolve as propriedades de redução do catalisador do composto óxido. A adição do óxido de manganês em pequenas quantidades de óxido de cério mostrou afetar notavelmente o estado de oxidação do manganês.

4. CONCLUSÕES:

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que o compósito K- $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ demonstra boa performance, quando comparado aos resultados obtidos por Zhang; Chuang (2003); Silva *et al* (2003); Bhargava *et al* (2006); Li (2012) e Chen *et al* (2012). Além disso, tem uma atividade aceitável como catalisador no processo de oxidação úmida do efluente industrial oriundo do beneficiamento da castanha de caju, obtendo-se índices de remoção da DQO superiores a 60% e próximos aos 100%, dependendo da condição operacional, em um tempo médio de 120 minutos. Esta qualidade devido-se ao envolvimento do potássio impregnado, pois o mesmo age como modificador ou promotor químico, aumentando o desempenho e estabilidade do catalisador;

O aumento na concentração do catalisador K- $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ de 4,0 -5,0 g/L tem um efeito bastante significativo sobre a conversão global do efluente em estudo nas condições operacionais estudadas. Comprova-se, também, que a conversão máxima é atingida em 20 minutos de reação o que provavelmente evidencia, no início da reação, baixo teor de depósitos carbonáceos na superfície do catalisador.

A presença do catalisador K- $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ permite reduzir a temperatura de reação para valores inferiores a 130 °C, evidenciando, assim,

a alta reatividade catalítica deste compósito na oxidação úmida do LCC. Todavia, constata-se a existência de uma desativação do catalisador ao longo da reação, devido aos depósitos carbonáceos formados nos sítios ativos o qual se acentua com o aumento da temperatura de 80-130 °C, conforme fenômeno descrito por Santiago Jr (2005).

As melhores condições operacionais encontradas no presente trabalho para a realização da reação de degradação catalítica do LCC, em uma velocidade de agitação de 900 RPM e $C_{\text{LCC}} = 0,8$ g/L são: $T=130^\circ\text{C}$, $P=300\text{psi}$ e concentração de catalisador de 5,0 g/L, tendo-se em cerca de 120 minutos uma remoção satisfatória da DQO.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem ao apoio do CNPq.

REFERÊNCIAS:

1. ARAI, Y.; OGAWA, M.; Preparation of Co–Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size. **Applied Clay Science**: 42, 601–604. 2009.
2. BHARGAVA, S. K.; TARDIO, J.; PRASAD, J.; FOGER, K.; AKOLEKAR, D. B.; GROCCOTT, S. Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation. nd. Eng. **Chem. Res.**, 2006, 45 (4), pp 1221–1258. DOI: 10.1021/ie051059n.
3. CHEN, L., ZHU, Y., ZHENG, H., CHENGHUA, Z. ZHANG, B., LI, Y. Catalytic degradation of oxygenates in Fischer–Tropsch aqueous phase effluents to fuel gas via hydrodeoxygenation over Ru/AC catalyst. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. Volume 87, Issue 1, pages 112–122, January 2012.
4. CUEVAS, S. A. Remoción de formaldehído de efluentes acuosos mediante oxidación húmeda catalítica. **Avances en Ciencias e Ingeniería**. ISSN: 07188706. Vol. 2. 13-23. 2011.
5. DEBELLEFONTAINE H., CHAKCHOUK M., FOUSSARD J. N., TISSOT, D., STRIOLO P. (1996). **Environ Pollut.** 92, 155.

6. FARIA, P. C. C.; MONTEIRO, D. C.; ORFÃO, J. J.; PEREIRA, M. F. . Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds. **Chemosphere**: 74, 818–824. 2009.
7. GARG, A.; MISHRA, I. M.; CHAND, S. Catalytic wet oxidation of the pretreated synthetic pulp and paper mill effluent under moderate conditions. **Chemosphere**. Volume 66, Issue 9, January 2007, Pages 1799–1805.
8. GÓRA-MAREK, K.; DATKA, J. (2008); The transformation of formaldehyde on CoZSM-5 zeolites. **Catalysis Today**: 137, 466–470.
9. HAMOUDI, S.; SAYARI, A. BELKACEMI, K. BONNEVIOT, L. LARACHI, F. Catalytic wet oxidation of phenol over PtXAg1-xMnO2/CeO2 catalysts. **Catalysis Today**. v.62, p-379-388, 2000.
10. HUSSAIN S. T., SAYARI A., LARACHI F. (2001) Novel K-doped Mn-Ce-O wet oxidation catalysts with enhanced stability. **Journal of Catalysis**. 201, 153.
11. JERONIMO, C. E. M. Estudo de técnicas para o tratamento alternativo de efluentes oleosos oriundos da industrialização da castanha de caju. Tese de Doutorado. UFRN. Natal-RN. 2010.
12. LARACHI, F.; HAMOUDI, S. AND BELKACEMI, K. Catalytic Oxidation of Aqueous Phenolic Solutions Catalyst Deactivation and Kinetics. **Chem. Eng. Sci.**, 54, 3569-3576, 1999.
13. LI, G. C. Preparation and Application on High-Efficiency Catalyst for Catalytic Wet Oxidation. **Advanced Materials Research**, 383-390, 6053. 2012.10.4028/www.scientific.net/AMR.383390.6053.
14. LI, L.; CHEN, P.; GLOYNA, E. F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. DOI: **10.1002/aic.690371112**. Volume 37, Issue 11, pages 1687–1697, November 1991.
15. LIN, S. H.; HO, S. J. AND WU, C. L. Kinetic and Performance Characteristics of Wet Air Oxidation of High Concentration Wastewater. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 35, 307-314, 1996.
16. QIN, J; QINGLIN, Z.; CHUANG, K. J. Catalytic wetoxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. Volume 29, Issue 2, 15 January 2001, Pages 115–123.
17. SANTIAGO JR, A. F. Cinética da Oxidação úmida de compostos fenólicos utilizando catalisadores metálicos suportados com potássio em reator de leito de lama. Dissertação de Mestrado- Univ. Federal do Rio Grande do Norte – PPGEQ. 2004.
18. SILVA, A. M. T.; CASTELO-BRANCO, I.; QUINTA-FERREIRA, R. M.; LEVEC, J. Catalytic studies in wetoxidation of effluents from formaldehyde industry. **Chemical Engineering Science** Volume 58, Issues 3–6, February–March 2003, Pages 963–970.
19. TANG, C. W.; KUO, M.; LIN, C.; WANG, C.; CHIEN, S. Evaluation of carbon monoxide oxidation over CeO2/Co3O4 catalysts: Effect of ceria loading, **Catalysis Today**: 131, 520–525. 2008.
20. ZHANG Q. AND CHUANG K. T. Lumped Kinetic Model for Catalytic Wet Oxidation of Organic Compounds in Industrial Wastewater. **AIChE Journal**, 45(1), 145-150, 1999.
21. ZHANG, Q.; CHUANG, K. T. **Chemical Engineering Science**. Volume 58, Issues 3–6, February–March 2003, Pages 963–970.

Figura 2. Frações residuais de LCC em função do tempo de reação (♦) 80°C, (■) 100°C, (▲) 110°C, (X) 130°C.