

Dissertação de Mestrado

DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR FOTOQUÍMICO APLICÁVEL NO TRATAMENTO DE EFLUENTES FENÓLICOS PRESENTES NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

André Luís Novais Mota

Natal, dezembro de 2005

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR FOTOQUÍMICO
APLICÁVEL NO TRATAMENTO DE EFLUENTES FENÓLICOS
PRESENTES NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**

*Dissertação apresentada ao Corpo Docente do
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal do Rio Grande do Norte
como parte dos requisitos necessários à conclusão
do curso de Mestrado.*

Orientador: Osvaldo Chiavone-Filho, Prof.. Ph.D.

Co-orientador: Cláudio Augusto Oller do Nascimento, Prof. Ph.D. (USP)

À Tina.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Osvaldo Chiavone Filho pela orientação e dedicação prestadas no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Cláudio Augusto Oller do Nascimento pela orientação e por sempre ter recibo tão bem os alunos do programa de cooperação acadêmica da UFRN.

Ao Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes e a mestranda Cíntia Tieme Muranaka, pelas suas incomensuráveis contribuições para que este trabalho pudesse ter sido possível.

Ao Prof. Frank Quina por ter idealizado o reator multi-lâmpadas e ter colaborado no trabalho.

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, pelo incentivo e investimento nos estudos da área de petróleo e gás natural e, conseqüentemente, na educação brasileira.

Ao Programa de Cooperação Acadêmica da CAPES, pelo estímulo dado para a união e trocas de conhecimentos entres pesquisadores de instituições diferentes.

Ao Dr. Airton e a Profa. Josette que estiveram presentes em minha banca de qualificação e contribuíram muito com seus conhecimentos.

À Emmanuelle, Douglas, Jeanne, Ricardo, Patrícia, Antônio Carlos, Denise, Miriam, Deine, Audrey, Wendell, Amilcar, Kátia, Carminha, Guardani e a todo o pessoal do LSCP da USP que fizeram minha estada no laboratório não só muito proveitosa devido ao grande acréscimo científico que adquiri, mas também muito divertida e alegre. Em especial à Yurika, Isabela e Fernanda por terem sempre me prestado apoio no que for que eu precisasse.

Ao pessoal da oficina de mecânica do LSCP-USP, que ajudaram na montagem do reator.

Aos amigos de curso e de laboratório, que durante dois anos se fizeram presentes nos estudos, e demais colegas de trabalho que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A todo pessoal do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás, em especial à amizade e apoio de Gertrudes, Jennys e Manoel, que tornaram os momentos no laboratório de informática da pós-graduação muito mais alegres.

Aos meus familiares e à Kalyanne pelo apoio moral e emocional demonstrado durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Mota, A. L. N. – Desenvolvimento de um Reator Fotoquímico Aplicável no Tratamento de Efluentes Fenólicos Presentes na Indústria do Petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil. Dissertação apresentada no dia 02 de dezembro de 2005.

Orientador: Prof. Ph.D. Osvaldo Chiavone-Filho

Co-orientador: Prof. Ph.D. Cláudio Augusto Oller do Nascimento

RESUMO: Com o crescente aumento da poluição das águas ocorrido nos últimos anos, houve também um grande avanço das pesquisas relacionadas ao tratamento de águas contaminadas. Efluentes contendo compostos orgânicos de alta toxicidade, nos quais o tratamento biológico não pode ser aplicado, os chamados processos oxidativos avançados (POA) surgem como uma alternativa para a degradação de substâncias orgânicas tóxicas não biodegradáveis, pois estes processos são baseados na geração de radicais hidroxila, substâncias altamente reativas, capazes de degradar praticamente todas as classes de compostos orgânicos. Os POA, por muitas vezes, requerem o uso de reatores com lâmpadas especiais que emitem luz ultravioleta. Estas lâmpadas apresentam uma alta demanda de energia elétrica, consistindo, portanto, em um dos maiores problemas para a aplicação desses processos em escala industrial. Este trabalho envolveu o desenvolvimento de um novo reator fotoquímico composto de 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra de baixo custo como fonte de radiação UV. O processo estudado foi o sistema foto-Fenton, uma combinação de íons ferrosos, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, sendo aplicado na degradação de um efluente sintético aquoso contendo fenol, um dos principais poluentes da indústria do petróleo. Foram realizados experimentos preliminares visando avaliar as condições operacionais do reator, além dos efeitos da intensidade da fonte de radiação e distribuição das lâmpadas no reator. As amostras foram analisadas quanto ao teor de carbono orgânico dissolvido (COD) utilizando um TOC 5000A da Shimadzu. A partir do recurso da cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), pôde ser identificado a formação do catecol e da hidroquinona durante o processo de degradação do fenol. Pelo emprego da actinometria foi obtida uma taxa de incidência de fótons de $9,06 \cdot 10^{18}$ $\text{foton} \cdot \text{s}^{-1}$, para 12 lâmpadas acionadas. Foi elaborado um planejamento fatorial ampliado do qual foi possível avaliar a influência da concentração dos reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2), além de ter sido determinado as condições ótimas experimentais ($[\text{Fe}^{2+}] = 1,6 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150,5 \text{ mM}$), obtendo um percentual máximo de degradação de 81,38 % em 1 hora de reação. Foi verificado que o aumento da concentração dos íons ferrosos é favorável ao processo até atingir um limite, quando o acréscimo de íons ferrosos começou a apresentar um efeito negativo. O H_2O_2 apresentou um efeito positivo ao processo, atingindo um percentual máximo de degradação. A modelagem matemática do processo foi realizada utilizando o recurso da rede neural artificial, a qual pôde representar o sistema e o comportamento das variáveis do processo.

PALAVRAS-CHAVES: degradação; reator fotoquímico; foto-Fenton; rede neural artificial; processos oxidativos avançados; fenol

Banca examinadora: Prof. Ph.D. Osvaldo Chiavone-Filho (Presidente da banca)

Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes

Profa. Dra. Márcia Maria Lima Duarte

ABSTRACT

Mota, A. L. N. – Development of a Photochemistry Reactor Applicable in the Treatment of Phenolic Wastewaters Present in the Petroleum Industry. Master science qualification exam, UFRN, Program of Graduation in Chemical Engineering, Concentration Area: Environmental Engineering, Natal/RN, Brazil.

Supervisor: Prof. Ph.D. Osvaldo Chiavone-Filho

Co-supervisor: Prof. Ph.D. Cláudio Augusto Oller do Nascimento

ABSTRACT: With water pollution increment at the last years, so many progresses in researches about treatment of contaminated waters have been developed. In wastewaters containing highly toxic organic compounds, which the biological treatment cannot be applied, the Advanced Oxidation Processes (AOP) is an alternative for degradation of non-biodegradable and toxic organic substances, because these processes are generation of hydroxyl radical based on, a highly reactive substance, with ability to degrade practically all classes of organic compounds. In general, the AOP request use of special ultraviolet (UV) lamps into the reactors. These lamps present a high electric power demand, consisting one of the largest problems for the application of these processes in industrial scale. This work involves the development of a new photochemistry reactor composed of 12 low cost black light fluorescent lamps (SYLVANIA, black light, 40 W) as UV radiation source. The studied process was the photo-Fenton system, a combination of ferrous ions, hydrogen peroxide, and UV radiation, it has been employed for the degradation of a synthetic wastewater containing phenol as pollutant model, one of the main pollutants in the petroleum industry. Preliminary experiments were carried on to estimate operational conditions of the reactor, besides the effects of the intensity of radiation source and lamp distribution into the reactor. Samples were collected during the experiments and analyzed for determining dissolved organic carbon (DOC) content, using a TOC analyzer Shimadzu 5000A. The High Performance Liquid Chromatography (HPLC) was also used for identification of the catechol and hydroquinone formed during the degradation process of the phenol. The actinometry indicated $9,06 \cdot 10^{18}$ foton \cdot s $^{-1}$ of photons flow, for 12 activated lamps. A factorial experimental design was elaborated which it was possible to evaluate the influence of the reactants concentration (Fe^{2+} and H_2O_2) and to determine the most favorable experimental conditions ($[\text{Fe}^{2+}] = 1,6$ mM and $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150,5$ mM). It was verified the increase of ferrous ions concentration is favorable to process until reaching a limit when the increase of ferrous ions presents a negative effect. The H_2O_2 exhibited a positive effect, however, in high concentrations, reaching a maximum ratio degradation. The mathematical modeling of the process was accomplished using the artificial neural network technique.

KEYWORDS: degradation; photochemistry reactor; photo-Fenton; artificial neural network; advanced oxidation processes; phenol

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
1. Introdução geral	2
1.1 – Objetivo Geral	5
1.1.1 – Objetivos específicos	5
2. Aspectos teóricos	7
2.1 - Fotoquímica	7
2.2 - Leis da fotoquímica	8
2.3 - Actinometria	10
2.4 - Processos oxidativos avançados	10
2.4.1 - Processos heterogêneos	13
2.4.2 - Processos homogêneos	13
2.4.3 - Processo foto-Fenton	14
2.5 - Reatores fotoquímicos	17
2.5.1 - Reatores com fonte de energia artificial	18
2.5.2 - Reatores solares	19
2.5.3 - Recuperação do catalisador	24
2.6 - Redes neurais artificiais	26
3. Estado da arte	31
3.1 - Processos oxidativos avançados	31
3.2 - Reagente de Fenton	33
3.2.1 - Efeito do pH no processo foto-Fenton	36
4. Metodologia experimental	39
4.1 - Degradação fotoquímica	39
4.1.1 - Materiais	39
4.1.1.1 - Reagentes utilizados	39
4.1.1.2 - Novo reator fotoquímico	40
4.1.2 - Método	43
4.2 - Actinometria	43
4.2.1 - Materiais	43
4.2.2 - Método	43
4.3 – Identificação de compostos intermediários formados na degradação do fenol	47
4.3.1 - Materiais	48
4.3.2 - Método	48
4.4 - Equipamentos de análise	49
4.4.1 - Espectroscopia de absorção	49
4.4.2 - Carbono orgânico total	49
4.4.3 - Cromatografia líquida de alto desempenho	49
4.5 - Planejamento experimental	50
4.6 - Redes neurais artificiais	52

5. Resultados e discussões	54
5.1 – Testes preliminares	54
5.1.1 – Comparação de processos oxidativos avançados	54
5.1.2 – Efeito da intensidade da fonte da radiação luminosa	57
5.1.3 – Efeito do arranjo das lâmpadas no reator	60
5.2 – Actinometria	62
5.3 – Identificação de compostos intermediários formados	64
5.4 – Planejamento experimental.....	66
5.4.1 – Efeito da quantidade de íons ferrosos.....	67
5.4.2 – Efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio	68
5.4.3 - Determinação das condições ótimas de operação	71
5.5 – Rede neural artificial	75
5.5.1 – Teste de consistência dos dados gerados pela RNA.....	75
5.5.2 – Verificação dos resultados calculados pela RNA.....	80
5.5.3 – Simulação da RNA	83
6. Conclusões.....	89
Referências bibliográficas	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema da combinação do POA com o tratamento biológico para o tratamento de efluente. (Fonte: Pera-Titus et al, 2004).....	11
Figura 2.2. Fluxograma de tratamento de efluentes para o processo de Fenton. (Fonte: Gogate e Pandit, 2004).....	17
Figura 2.3. a) Esquema de um reator fotoquímico tubular; b) Modelo da incidência da radiação.....	18
Figura 2.4. Esquema do reator fotoquímico com fonte artificial de radiação UV.	19
Figura 2.5. Coletores parabólicos desenvolvidos para aplicação fotocatalítica. (Fonte: Malato <i>et al.</i> 2003).....	21
Figura 2.6. Reator solar parabólico utilizando dois eixos de apoio. (Fonte: Blanco et al., 1991)	22
Figura 2.7. Esquema do reator solar tubular parabólico.....	23
Figura 2.8. Esquema do reator solar do tipo filme descendente.....	24
Figura 2.9. Diagrama simplificado de uma planta de tratamento fotocatalítico. (Fonte: Malato <i>et al.</i> , 2003).....	25
Figura 2.10. Diagrama do reciclo do catalisador (TiO ₂ ou Fe). (Fonte: Malato <i>et al.</i> , 2003) ..	26
Figura 2.11. Esquema de um neurônio artificial. <i>n</i> corresponde ao número de neurônios utilizados e <i>j</i> a camada correspondente.	27
Figura 2.12. Forma estrutural da rede neural artificial feedforward (acíclica).....	29
Figura 4.1. Reator fotoquímico multi-lâmpadas.....	41
Figura 4.2. Montagem experimental do reator multi-lâmpadas para o sistema contínuo de tratamento. (R1: tanque de alimentação; R2: reservatório do efluente tratado; T1: tanque de mistura 1; T2: tanque de mistura 2; E1: reator fotoquímico multi-lâmpada; S1: exaustor; G1: válvula reguladora da vazão de enchimento dos tanques de mistura; G2: válvula reguladora da vazão de circulação do efluente no reator; A1,A2: caixa de acionamento das lâmpadas; B1: bomba para carregamento do efluente nos tanques de mistura; B2: bomba para transferência do efluente tratado do tanque de mistura para o reservatório R2; B3: bomba de recirculação do efluente no reator; V1,V2: válvulas para controle do enchimento dos tanques de mistura; V3, V4, V7, V8: válvulas para controle da recirculação do efluente no reator; V5, V6: válvulas para controle da transferência do efluente tratado para reservatório R2)	42
Figura 4.3. Rendimento quântico para formação de íons Fe ²⁺ a partir de ferrioxalato [Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻ (Fonte: Braun <i>et al.</i> , 1991).	44
Figura 4.4. Espectro de transmitância do tubo anular de vidro de borossilicato.....	45

Figura 4.5. Curva da distribuição espectral da lâmpada fluorescente de luz negra (SYLVANIA, <i>black light</i> , 40 W). Fonte: OSRAM SYLVANIA LTD, 2005.....	46
Figura 4.6. Mecanismo de degradação do fenol.(Fonte: Devlin, H. R.; Harris, I.J.,1984).....	47
Figura 4.7. Planejamento em estrela para duas variáveis codificadas.....	51
Figura 4.8. Estrutura da rede neural artificial utilizada.....	52
Figura 5.1. Comparação dos processos de Fenton, foto-Fenton, UV/H ₂ O ₂ e fotólise na degradação do fenol em meio aquoso, em termos de percentual de COD removido.....	56
Figura 5.2. a) Efeito da intensidade de luz na degradação fotoquímica do fenol. Condições experimentais: [Fe ²⁺] = 1 mM; [H ₂ O ₂] = 100 mM e [Fenol] = 100 mgC/L. b) Distribuição geométrica das lâmpadas acionadas e não-acionadas no reator.....	59
Figura 5.3. Percentual de COD removido em 1h de reação em função da potência das lâmpadas acionadas (W). (R ² = 0,997) Condições de operação: [fenol] = 100 mgC/L, [Fe ²⁺] = 1 mM, [H ₂ O ₂] = 100 mM;.....	60
Figura 5.4. a) Comparação da forma de distribuição das lâmpadas acionadas no reator. b) Distribuição geométrica das lâmpadas acionadas e não-acionadas no reator.....	62
Figura 5.5. Progresso da formação da concentração de íons Fe ²⁺ na solução da actinometria (H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O e Fe ₂ (SO ₄) ₃ .5H ₂ O) em função do tempo de irradiação. Equação da reta correlacionada: $y = 6 \cdot 10^{-6}x + 0,001$. Coeficiente de correlação linear: R ² = 0,9983.....	63
Figura 5.6. Degradação do fenol e formação de intermediários durante o processo. Condições: [fenol] _{inicial}] = 1000 mgC/L; [H ₂ O ₂] = 300 mM; [Fe ²⁺] = 1mM; P _{lâmp} = 480 W.	65
Figura 5.7. Efeito da quantidade de íons ferrosos na degradação do fenol. Condições experimentais: fenol = 100 mgC/L, H ₂ O ₂ = 110 mM.....	68
Figura 5.8. Efeito da quantidade de íons ferrosos na degradação do fenol. Condições experimentais: fenol = 100 mgC/L, H ₂ O ₂ = 173,64 mM.....	68
Figura 5.9. Efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio na degradação do fenol. Condições: fenol = 100mgC/L, Fe(II) = 1,634mM;.....	70
Figura 5.10. Efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio na degradação do fenol. Condições: fenol = 100mgC/L, Fe(II) = 2,6mM.....	70
Figura 5.11. Superfície de resposta criada a partir do modelo quadrático.....	73
Figura 5.12. Curvas de níveis descritas pelo modelo quadrático.....	73
Figura 5.13. Comparação entre os valores da variável de saída calculados pela RNA e os experimentais para 2 neurônios na camada oculta. R ² = 0,950.....	76
Figura 5.14. Comparação entre os valores da variável de saída calculados pela RNA e os experimentais para 4 neurônios na camada oculta. R ² = 0,980.....	76

Figura 5.15. Comparação entre os valores da variável de saída calculados pela RNA e os experimentais para 6 neurônios na camada oculta. $R^2 = 0,988$.	77
Figura 5.16. Comparação entre os valores da variável de saída calculados pela RNA e os experimentais para 8 neurônios na camada oculta. $R^2 = 0,990$.	77
Figura 5.17. Desvios (resíduos) obtidos entre os dados experimentais e os calculados em função dos dados experimentais, para o conjunto de dados do aprendizado e do teste da RNA, utilizando 5 neurônios na camada oculta.	78
Figura 5.18. Desvios (resíduos) obtidos entre os dados experimentais e os calculados em função dos dados experimentais, para o conjunto de dados do aprendizado e do teste da RNA, utilizando 6 neurônios na camada oculta.	79
Figura 5.19. Desvios (resíduos) obtidos entre os dados experimentais e os calculados em função dos dados experimentais, para o conjunto de dados do aprendizado e do teste da RNA, utilizando 8 neurônios na camada oculta.	79
Figura 5.20. Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os calculados pela RNA para 5 e 6 neurônios na camada oculta. Cond. Exp.: $[H_2O_2] = 173,64mM$, $[Fe^{2+}] = 2,6mM$;	81
Figura 5.21. Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os calculados pela RNA para 5 e 6 neurônios na camada oculta. Cond. Exp.: $[H_2O_2] = 110mM$, $[Fe^{2+}] = 1,634mM$;	81
Figura 5.22. Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os calculados pela RNA para 5 e 6 neurônios na camada oculta. Cond. Exp.: $[H_2O_2] = 110mM$, $[Fe^{2+}] = 0,268mM$;	82
Figura 5.23. Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os calculados pela RNA para 5 e 6 neurônios na camada oculta. Cond. Exp.: $[H_2O_2] = 110mM$, $[Fe^{2+}] = 3mM$;	82
Figura 5.24. Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os calculados pela RNA para 5 e 6 neurônios na camada oculta. Cond.Exp.: $[H_2O_2] = 46,36mM$, $[Fe^{2+}] = 0,668mM$	83
Figura 5.25. Gráfico da superfície de resposta para os dados gerados pela simulação do modelo de RNA.	85
Figura 5.26. Representação dos dados calculados pelo modelo de RNA e dos valores experimentais (percentual de COD removido em 1h de reação) em função da $[Fe^{2+}]$, para $[H_2O_2] = 110 mM$.	86
Figura 5.27. Representação dos dados calculados pelo modelo de RNA e dos valores experimentais (percentual de COD removido em 1h de reação) em função da $[H_2O_2]$, para $[Fe^{2+}] = 1,634mM$.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Comparação do poder de oxidação de algumas substâncias oxidantes. (Fonte: Pera-Titus <i>et al.</i> , 2004)	12
Tabela 2.2. Região do comprimento de onda necessário para cada tipo de POA.	20
Tabela 4.1. Valores das variáveis codificadas.....	51
Tabela 5.1. Condições operacionais para os ensaios comparativos dos tipos de processos.....	54
Tabela 5.2. Resultados dos experimentos da degradação do fenol em meio aquoso para cada tipo de processo.	55
Tabela 5.3. Resultados da degradação do fenol em meio aquoso de acordo com a quantidade de lâmpadas acionadas.	58
Tabela 5.4. Resultados do percentual de COD removido em 1 hora de reação para cada potência das lâmpadas utilizadas.....	59
Tabela 5.5. Resultados da degradação do fenol em meio aquoso variando a disposição das lâmpadas no reator.....	61
Tabela 5.6. Valores utilizados para o cálculo da potência radiante incidente e da taxa de incidência de fótons.	64
Tabela 5.7. Resultados do planejamento experimental para a degradação do fenol em meio aquoso, em termos de percentual de COD removido.	66
Tabela 5.8. Valores das variáveis codificadas para o planejamento em estrela,	72
Tabela 5.9. Comparação dos valores calculados pelo modelo polinomial com os valores obtidos experimentalmente aos 60 minutos de reação.	74
Tabela 5.10. Valores do coeficiente de correlação linear para cada configuração da RNA (número de neurônios na camada oculta usado).....	78
Tabela 5.11. Valores dos parâmetros (pesos) da camada oculta (w_{ji}) obtidos pelo modelo da RNA para cada variável de entrada.	83
Tabela 5.12. Valores dos parâmetros (pesos) da camada de saída (w_{jk}) obtidos pelo modelo da RNA.....	84

NOMENCLATURA E ABREVIações

BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xilenos

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COT – Carbono orgânico total

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DQO – Demanda química de oxigênio

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

POA – Processo Oxidativo Avançado

PROCAD – Programa Nacional de Cooperação Acadêmica

RNA – Rede Neural Artificial

TOC – *Total organic carbon*

UV – Ultravioleta

$\cdot\text{OH}$ – Radical hidroxila

μ – Absorbância

λ – Comprimento de onda (em nm)

α – Fator de absorção

ϕ – Rendimento quântico

c – Velocidade da luz

d – Diâmetro do tubo

E_λ – energia de um fóton de comprimento de onda λ

h – Constante de Planck

L_{inc} – potência radiante incidente no reator fotoquímico

\tilde{N} – número de Avogadro.

N_λ – número de fótons para cada comprimento de onda

P – Fluxo de fótons transmitido

P_a – Fluxo de fótons absorvidos

P_o – Fluxo de fótons incidente

P_r – Fluxo de fótons refletido

R – Fator de reflexão

$S_{e,\lambda}$ – potência radiante relativa da lâmpada para cada comprimento de onda

T – Fator de transmissão

W_{abs} – Fluxo de fótons absorvidos

W_e – Fluxo de fótons que entra no reator

$[H_2O_2]$ – concentração de peróxido de hidrogênio (mM)

$[Fe^{2+}]$ – concentração de íons ferrosos (mM)

$[Fenol]$ – concentração de fenol (mgC/L)

CAPÍTULO 1:
INTRODUÇÃO GERAL

1. Introdução geral

A existência de tudo o que é vivo, em nosso planeta, depende de um fluxo de água contínuo e do equilíbrio entre a água que o organismo perde e a que ele repõe. O ciclo natural da água (evaporação e condensação) oferece muitas maneiras da natureza auto purificar a água, o que, dentro de certas limitações, renova o potencial de água potável no planeta. Antes da explosão do contingente humano na natureza, e do advento da revolução industrial, os mecanismos de purificação naturais da água eram suficientes para fornecer água de qualidade para todas as regiões do planeta, exceto, é claro, as regiões desérticas. Hoje, a quantidade de água potável disponível se encontra cada vez mais escassa na natureza. Segundo dados da Organização das Nações Unidas de 2000,

“No ritmo atual de poluição e explosão demográfica, as perspectivas são sombrias. Em 25 anos um terço da humanidade estará morrendo por sede ou contaminação de água. As primeiras vítimas serão moradores de metrópoles e regiões desérticas”

A crescente preocupação com o meio ambiente tem feito as autoridades de todos os países voltarem sua atenção para a questão do futuro de suas nações. Assim, os órgãos e as leis ambientais têm sido cada vez mais rígidos quando se trata de poluição de águas, fato que pode ser traduzido em níveis de padrões de emissão mais rigorosos e em formas de disposição de maior custo. Hoje, em várias partes do Brasil, as indústrias já pagam tanto para consumir a água em seu processo de produção como para devolvê-la ao meio, além de pagarem multas severas caso excedam o limite de emissão de efluente estabelecido ou se o mesmo estiver com uma toxicidade acima do permitido. O aumento da emissão de resíduos tóxicos orgânicos pelas indústrias tende a provocar um aumento no custo do tratamento da própria água potável, acarretando prejuízos para a economia e saúde pública.

A água tem um papel fundamental no processo de exploração e produção de petróleo e gás natural, mas também representa um obstáculo, pois o petróleo e o gás natural são encontrados misturados com água na natureza. Segundo Klein (2003), uma

refinaria consome em média 75.600 litros de água para processar um barril de óleo cru ou 20 litros de água para produzir 1 litro de gasolina. Furlan (2003) apresentou dados mostrando que o volume de efluente da refinaria de Paulínia – REPLAN (a maior refinaria do sistema Petrobrás) gira em torno de 500 m³/h. Esta quantidade de água daria para suprir as necessidades diárias de água de 60.000 pessoas. Um exemplo de desperdício de água na área do petróleo consiste nas águas produzidas em campos de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte, as quais são tratadas em decantadores e flotores, até o limite de 20 mg/L (em termos de óleos e graxas), limite estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA (resolução nº 357, 2005), e lançadas ao mar por emissários submarinos. A unidade em Guamaré/RN tem tratado e descartado cerca de 65.000 m³/dia, com previsão para 100.000 m³/dia em 2005.

Na indústria do petróleo, os componentes orgânicos naturais do petróleo geralmente apresentam algum grau de solubilidade. Os dados apresentados por Ramalho (1992), indicam que o petróleo possui uma complexidade química bastante elevada e, em alguns casos, possuindo mais de 10.000 componentes, variando desde os compostos orgânicos mais simples, como o metano, até as grandes e complexas moléculas dos asfaltenos. Nos efluentes da indústria do petróleo, o óleo pode ser encontrado na forma livre, disperso, emulsificado e dissolvido. Entre os compostos orgânicos mais solúveis e tóxicos destacam-se os aromáticos tais como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xilenos, os chamados BTEX, e fenóis. A remoção destes compostos dissolvidos é extremamente difícil, sendo necessário o uso de processos químicos especiais tais como a extração por solventes e o emprego do tratamento biológico. A busca por processos alternativos para o tratamento de efluentes aquosos contendo substâncias tóxicas, as quais o tratamento biológico não possa ser aplicável, está cada vez mais frequente. Nos últimos anos, entre os diversos métodos de tratamento de águas contaminadas com substâncias orgânicas tóxicas, os que têm mais se destacado são os chamados processos oxidativos avançados (POA). Estes processos apresentam como principais vantagens a capacidade de degradar a substância tóxica ou de convertê-la em uma forma biodegradável, devido à geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), substâncias capazes de atacar a maioria das moléculas orgânicas (Muszkat, Bir, & Feigelson, 1995). A possibilidade da redução da carga orgânica tóxica de efluentes industriais, conseqüentemente, favorece a redução também da emissão de poluentes no meio, acarretando em uma melhoria na qualidade de vida das pessoas que são afetadas direta ou indiretamente pelo habitual despejo destes efluentes no meio ambiente. Mesmo que

não eliminados totalmente, estes poluentes são convertidos em produtos mais biodegradáveis, possibilitando, dessa forma, o biotratamento dessas águas residuárias para que a mesma, tratada, possa ser reutilizada, reduzindo dessa forma o consumo de água e resultando em economia para a empresa.

O emprego dos processos oxidativos avançados em escala industrial apresenta como principal obstáculo os custos relacionados aos reagentes químicos e principalmente, quando este é necessário, o uso de fontes de radiação ultravioleta-UV (manutenção e consumo de energia elétrica). O presente trabalho contempla o desenvolvimento de um novo reator fotoquímico utilizando uma fonte de radiação UV de baixo custo, aplicado no tratamento e recuperação de águas contaminadas com derivados de petróleo. Este reator consiste de um conjunto de 12 lâmpadas fluorescentes (*black light*, de 40W de potência cada) de acionamento individual, o qual permite a avaliação de variáveis até então pouco estudadas pelo grupo de pesquisa como a intensidade de radiação. O processo estudado foi o sistema foto-Fenton, uma combinação de íons ferrosos, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta-visível, sendo aplicado na degradação de um efluente aquoso, simulado em laboratório, apresentando o fenol como poluente modelo, um dos principais poluentes da indústria do petróleo.

Experimentos preliminares foram realizados para averiguar o desempenho do reator, bem como para definir as variáveis e os níveis a serem utilizados no planejamento experimental. Foi aplicada a metodologia de planejamento experimental do tipo estrela a fim de estudar a influência das concentrações dos reagentes de Fenton (a concentração de íons de ferrosos e a de peróxido de hidrogênio) no comportamento da degradação do fenol em meio aquoso.

Para a modelagem do processo, foi utilizado o recurso das redes neurais artificiais (RNA), uma vez que uma modelagem fenomenológica para este tipo de processo é muito complexa, devido a não-seletividade do radical hidroxila. RNA é uma técnica computacional que apresenta um modelo matemático inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes e que adquire conhecimento através da experiência. A RNA passa, primeiramente, por um treinamento, que é a forma de aprendizagem da RNA. O aprendizado permite a RNA modificar seu comportamento em resposta ao ambiente. As RNA ajustam-se para gerar as respostas apropriadas a partir de um conjunto de entradas.

1.1 – Objetivo Geral

Desenvolver um novo reator fotoquímico utilizando uma fonte de radiação UV de baixo custo aplicável no tratamento e recuperação de efluentes fenólicos presentes na indústria do petróleo, por meio do processo foto-Fenton, analisando o comportamento das variáveis mais importantes deste processo.

1.1.1 – Objetivos específicos

- Desenvolver um novo reator fotoquímico, em escala piloto, visando aplicação industrial;
- Verificar a influência do tipo de processo utilizado (foto-Fenton, Fenton, UV/H₂O₂ e fotólise);
- Averiguar a influência da intensidade da fonte de radiação, variando a quantidade de lâmpadas acionadas;
- Realizar a actinometria para verificar o fluxo de fótons no reator;
- Identificar a formação de compostos intermediários formados durante o processo de degradação do fenol, utilizando o recurso da cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC);
- Realizar experimentos usando a metodologia do planejamento experimental, com o objetivo de estudar o comportamento das variáveis de processo mais significativas, além de determinar as condições ótimas de operação;
- Realizar a modelagem do processo utilizando redes neurais.

CAPÍTULO 2:
ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos teóricos

2.1 - Fotoquímica

Segundo Newman & Quina (2002), a fotoquímica, como a princípio pode parecer, não se trata apenas do estudo das reações químicas provocadas pela luz. Na realidade, a fotoquímica abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde a sua criação até a sua eventual desativação de volta ao estado fundamental.

A fotoquímica abrange os estudos:

- de processos de criação do estado excitado, como a excitação por luz ou outra radiação eletromagnética ou ionizante apropriada e a quimiexcitação ou criação de estados excitados por intermédio de reações químicas altamente exotérmicas;
- da dinâmica de relaxação (fenômeno de “relaxamento” que ocorre devido ao desaparecimento do campo magnético que alinha os núcleos de alguns átomos, fazendo com que os mesmos voltem ao estado anterior de alinhamento) e da redistribuição da energia de excitação entre estados excitados da molécula imediatamente após a excitação;
- dos diversos processos de luminescência (emissão de luz por um mineral exposto a algum tipo de radiação) através dos quais os estados excitados decaem ao estado fundamental com a emissão de um fóton, tais como a fluorescência e fosforescência, a quimiluminescência, a radioluminescência e a eletroluminescência;
- de todos os processos que desativam o estado excitado através da conversão da sua energia diretamente em calor;
- dos mecanismos de transferência da energia de excitação de uma molécula doadora para uma molécula receptora;
- das transformações químicas sofridas pelo estado excitado, que resultam na formação de novas espécies químicas. As transformações químicas típicas de estados excitados incluem a fragmentação homo ou heterolítica da molécula, com a produção de intermediários reativos (radicais livres, carbenos, cátions),

rearranjos estruturais da molécula, reações bimoleculares como substituição ou dimerização e reações de óxido-redução.

A Fotoquímica representa um processo de desativação fundamental dos estados excitados. Moléculas eletronicamente excitadas podem sofrer certo número de processos fotoquímicos primários de desativação: rearranjo, formação de radicais, isomerização, ionização, etc. Os produtos primários geralmente são formados com um excesso de energia: eletrônica (produto intermediário em seu estado excitado), vibracional (estado fundamental quente), e translacional. Em muitos casos, os produtos finais das reações fotoquímicas são resultados de processos secundários térmicos ou reações “escuras” (reações que não necessitam de luz para ocorrer), os quais são resultados de produtos primários.

Segundo Gogate & Pandit (2004), o mecanismo de radicais livres são iniciados por uma interação de fótons de nível de energia apropriado para algumas espécies de moléculas químicas presentes numa solução, com ou sem a presença de catalisador. Estas reações químicas são conhecidas como reações foto-ativadas.

2.2 - Leis da fotoquímica

Antes de 1817, mudanças fotoquímicas tais como, descoloração de materiais, fotossíntese em plantas, escurecimento de haletos de prata, etc. foram observados e estudados quantitativamente, como descrito por Rohatgi & Mukherjee (1986). O estudo das leis matemáticas que regem estes processos foi iniciado por Grotthus e Draper no início do século XIX. Eles observaram que toda a luz incidente não era efetiva e provocava uma mudança química, surgindo, assim, a primeira lei da fotoquímica, agora conhecida como a lei de Grotthus-Draper, cujo enunciado é:

*“Somente a luz absorvida pelo sistema
pode causar mudança química”*

Como mostrado por Braun; Maurette; Oliveros (1991), quando uma reação é irradiada, uma porção (P_a) do fluxo incidente (P_o) é absorvido, uma porção (P_r) é refletida, e uma porção (P) é transmitida,

$$P_o = P_a + P_r + P \quad (1)$$

Os fatores de absorção ($\alpha = P_a/P_o$), reflexão ($R = P_r/P_o$) e transmissão ($T = P/P_o$) dependem do comprimento de onda da luz incidente.

De acordo com a equação constitutiva de Beer-Lambert, em uma reação homogênea isotrópica contendo uma substância simples, irradiada com uma luz monocromática, a taxa de fótons absorvidos (P_a) é dada por:

$$P_a = P(1 - 10^{-A}) \quad (2)$$

onde $A = \varepsilon c l$: absorção espectral da substância. ε é o coeficiente de absorção molar, c é a concentração molar da substância e l é o caminho ótico percorrido.

A lei de Beer define que a quantidade de radiação absorvida é proporcional ao número de moléculas que absorvem a radiação, que é a concentração das espécies absorventes. A lei de Beer-Lambert só é aplicada rigorosamente se as interações entre as moléculas absorvidas são fracas.

A segunda lei da fotoquímica foi enunciada primeiramente por Stark, em 1908, e depois por Einstein, em 1912. A lei de Stark – Einstein define que:

“Um quantum de luz é absorvido por molécula de absorvente que reage desaparecendo.”

Entre 1912 e 1925, Warburg e Bodenstein esclareceram uma relação entre fótons absorvidos e mudança química observada. Moléculas que absorvem fótons são excitadas fisicamente, e estas podem se tornar ativas quimicamente. Moléculas excitadas podem perder sua energia por caminhos não químicos, ou alternativamente pode desativar reações químicas de alto rendimento.

Para expressar a eficiência de uma reação fotoquímica, o rendimento quântico ϕ é definido pela Equação 3, a qual pode ser aplicado para qualquer processo, físico ou químico, que envolva absorção de luz. rendimento quântico ϕ é definido como:

$$\phi_{\text{processo}} = \frac{\text{número de moléculas que sofrem o processo}}{\text{número de fótons absorvidos}} = \frac{\text{taxa do processo}}{\text{taxa de absorção}} \quad (3)$$

2.3 - Actinometria

De acordo com o *Glossary of Terms Used in Photochemistry* (Braslavsky; Houk; Verhoeven, 1996) um actinômetro é um sistema químico ou um dispositivo físico pelos quais o número de fótons em um feixe de luz pode ser determinado integralmente ou por unidade de tempo. Em um actinômetro químico, a conversão fotoquímica está relacionada diretamente ao número de fótons absorvidos, porque a ação química da luz no meio permanece ou então há uma mudança reversível da substância química, decaimento ou formação, de moléculas e em suas propriedades como concentração ou propriedades espectrais.

Um actinômetro químico ou dosímetro consiste em uma substância química foto-sensível (fluido, gás, ou sólido) que sofre uma reação luz-induzida (a determinado comprimento de onda), de rendimento quântico conhecido. Os actinômetros mais usuais na faixa de comprimento de onda de até 436 nm são: oxalato de uranila e ferrioxalato de potássio. Medindo a taxa de reação, permite o cálculo do número de fótons incidentes. A determinação da conversão para os produtos permite calcular o número total de fótons absorvido pelo volume de gás ou líquido, ou a superfície do sólido que podem ter qualquer forma ou geometria.

2.4 - Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) são tratamentos baseados na geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), substâncias altamente oxidantes capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, obtendo como produto CO_2 e H_2O ou resultando em produtos mais biodegradáveis, conforme ressaltado por Bolton *et al.* (1995) e Pignatello (1992). Os radicais hidroxila podem ser obtidos a partir do uso de peróxido de hidrogênio e luz ultravioleta (UV), ozônio e luz UV, fotocatalise com TiO_2 ou fotólise de água com luz UV. Além de seu extraordinário poder oxidativo, eles são também caracterizados pela não seletividade do ataque, o que é um atributo muito

útil para um agente oxidante usado em tratamentos de efluentes aquosos e para resolver problemas de poluição, conforme ressaltado por Malato *et al.* (2002).

Muitos métodos de tratamento de águas como a flotação, filtração e adsorção com carvão ativo são métodos físicos de separação não destrutivos, ou seja, eles apenas retiram os poluentes, transferindo-os para outras fases, gerando com isso, depósitos concentrados, como citado por Crittenden *et al.* (1997). Segundo Muszkat; Bir; Feigelson (1995), no caso de águas contaminadas com altas concentrações de substâncias orgânicas não biodegradáveis, onde um tratamento biológico de água não é possível, os processos oxidativos avançados surgem como alternativa para o tratamento.

O emprego de processos biológicos é o mais indicado para se tratar grandes volumes de efluentes, devido ao seu baixo custo, porém, em casos de efluentes com elevados índices de toxidez, estes processos biológicos não podem ser utilizados. As potencialidades oferecidas pelos POA podem ser exploradas para a degradação oxidativa de substâncias refratárias ou tóxicas para os microorganismos, como é o caso do fenol, presente em diversos efluentes industriais. Outro aspecto relativo à oportunidade de aplicação dos POA refere-se na carga de poluentes presentes em efluentes aquosos regularmente expressa em demanda química de oxigênio (DQO). Somente em efluentes com uma DQO relativamente pequena ($<2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) pode ser, adequadamente, tratado por meio destas técnicas, uma vez que um índice de DQO mais elevado necessitaria de um consumo muito grande de reagentes, inviabilizando o tratamento, como foi apresentado por Malato *et al.* (2002). Entretanto, como apontado por Pera-Titus *et al.* (2004), a combinação de um POA como tratamento preliminar, seguido de um tratamento biológico de baixo custo (Figura 2.1), mostra ser uma opção bastante interessante do ponto de vista econômico.

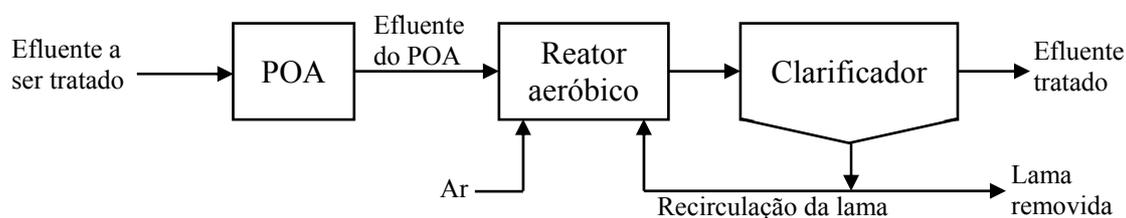


Figura 2.1. Esquema da combinação do POA com o tratamento biológico para o tratamento de efluente. (Fonte: Pera-Titus et al, 2004)

Martínez *et al.* (2003) cita outro aspecto interessante, o tempo total de processo consumido pelo reagente de Fenton no pré-tratamento de efluentes industriais. Em experimentos realizados pelos autores na degradação de efluentes oriundos da indústria farmacêutica, mais de 90% da carga orgânica inicial foi removida em apenas 10 minutos de reação, em determinadas condições operacionais.

Uma outra vantagem do POA é que esse tipo de processo também pode ser aplicado no tratamento de água contaminada com micro poluentes para obtenção de água potável, como foi realizado em escala piloto por Holland *et al.* (2002), em New Orleans.

Segundo Pera-Titus *et al.* (2004), apesar de ter um custo maior, os processos que utilizam os radicais hidroxila apresentam um poder de oxidação superior aos tratamentos com cloro (Cl_2) ou carbono ativado, como pode ser conferido na Tabela 2.1, a qual mostra uma comparação do potencial oxidativo dos radicais hidroxila com outros agentes oxidantes.

Tabela 2.1. Comparação do poder de oxidação de algumas substâncias oxidantes.

(Fonte: Pera-Titus *et al.*, 2004)

Agente Oxidante	Poder de Oxidação (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1,09

Huang; Dong; Tang (1993) propuseram que estes processos poderiam ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, baseados na geração de radicais hidroxila com ou sem irradiação UV.

2.4.1 - Processos heterogêneos

Os processos heterogêneos são caracterizados pela utilização de vários catalisadores semicondutores, como óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO₂).

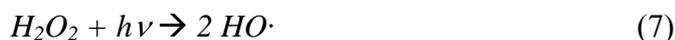
O TiO₂ tem mostrado ser o mais adequado semicondutor para o uso na degradação de poluentes orgânicos devido a sua eficiência, estabilidade, atoxicidade e insolubilidade em água, implicando, conseqüentemente, em um crescente estudo de suas aplicações (Rodriguez *et al.*, 1996; Crittenden *et al.*, 1997; Le Campion *et al.*, 1999; Malato *et al.*, 1999; Bessa *et al.*, 2001; Heredia *et al.*, 2001; Bhatkhande *et al.*, 2004). Seu mecanismo reacional baseia-se na absorção de fótons pelo TiO₂ suficiente para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, como mostrado a seguir.



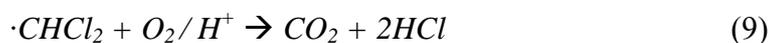
2.4.2 - Processos homogêneos

Os processos homogêneos caracterizam-se pela ocorrência de geração de radicais hidroxila em uma única fase. Huang; Dong; Tang (1993), citam como exemplos desse tipo de processo: a utilização do ozônio (O₃), do peróxido de hidrogênio e do reagente de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺), na presença ou não de luz ultravioleta (UV).

No processo utilizando luz UV e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), a luz UV tem a função de dissociar o peróxido de hidrogênio em dois radicais.

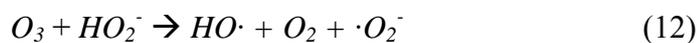
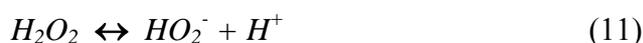


Na oxidação do diclorometano (um poluente orgânico bastante presente em efluentes), por exemplo, sofre as seguintes etapas reacionais:



Como resultado da reação, o contaminante orgânico (CH_2Cl_2) é completamente mineralizado, significando que ele foi completamente convertido a gás carbônico ou a água e sal mineral; todos compostos inócuos. Esta capacidade de destruir completamente os poluentes é a principal vantagem dos processos oxidativos avançados sobre os demais processos convencionais de tratamento de efluentes industriais.

No caso do processo utilizando o ozônio (O_3), o mesmo é ativado através do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (11-12). Os radicais hidroxila são gerados de acordo com a equação geral (Equação 10).



Os radicais produzidos deste modo destroem as combinações orgânicas pelos mesmos passos do processo utilizando UV/ H_2O_2 .

2.4.3 - Processo foto-Fenton

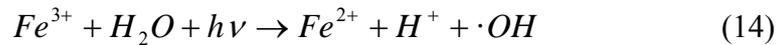
O reagente de Fenton é conhecido há muito tempo (descrito por Fenton no final do século 19), o qual consiste na combinação de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), mas só recentemente, após a descoberta da ação da luz UV na reação, a agora chamada foto-Fenton, teve seu reconhecimento como uma poderosa ferramenta no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes não biodegradáveis, e, assim como os demais processos oxidativos avançados, este processo tem sido bastante estudado (Bolton *et al.*, 1995; Pignatello, 1992; Braun & Oliveros, 1997; Sýkora *et al.*, 1997). Segundo Pignatello (1992), a irradiação com luz UV acelera fortemente a taxa de degradação de poluentes orgânicos do reagente de Fenton, que tem a vantagem de ser sensível à luz UV-vis para comprimentos de onda maiores do que 300nm. Nestas condições, a fotólise dos complexos de Fe^{3+} permite a regeneração do Fe^{2+} e a ocorrência da reação de Fenton, se houver H_2O_2 disponível.

Henle; Luo; Linn (1996) mostraram que no mecanismo reacional, a primeira etapa deste processo, a reação de Fenton (13), consiste na decomposição de peróxido de

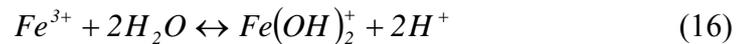
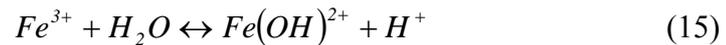
hidrogênio em meio ácido na presença de íons Fe^{2+} , levando à formação de radicais hidroxila :



Os íons Fe^{3+} sofrem fotólise (14), pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H_2O_2 , conforme a reação 13, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila, segundo Henle; Luo; Linn (1996) .



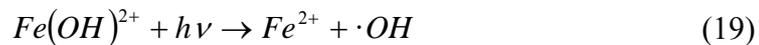
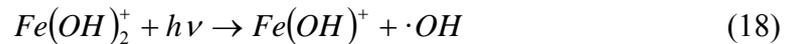
Kiwi; Lopez; Nadtochenko (2000) e Zhao (2004) mostraram alguns estudos em que o Fe^{3+} sofre redução passando a Fe^{2+} a partir de complexos formados com a água (15-17), uma vez que o mesmo em estado natural não sofre fotólise.



em que,



Estes complexos por sua vez sofrem fotólise resultando em íons Fe^{2+} e liberando um radical hidroxila (18-19).



Os radicais hidroxila formados reagem com os compostos orgânicos presentes no meio (RH), oxidando-os (20), como mostrado por Rossetti; Albizzati; Alfano (2002).



Os radicais hidroxila ($HO\cdot$) são formados pelo ciclo fotocatalítico do sistema Fe^{2+}/Fe^{3+} . O peróxido de hidrogênio é consumido durante o processo.

Segundo Malik e Saha (2003), os íons ferrosos e os radicais hidroxila ($\cdot OH$) também podem ser formados a partir das reações 21 e 22. Entretanto, a taxa reacional da

Reação 21 é muito mais lenta do que a Reação 13. Este comportamento deve-se aos íons ferrosos serem consumidos rapidamente, mas produzidos devagar. Por conseguinte, a taxa de oxidação dos compostos orgânicos é mais rápida quanto maior for a quantidade de íons ferrosos presentes no meio, pois maior será a quantidade de radicais hidroxila produzidos. Contudo, a velocidade da reação de Fenton pode ser reduzida devido à baixa produção de íons ferrosos.



Uma das principais vantagens da utilização do processo de foto-fenton em comparações com os outros processos oxidativos consiste no aproveitamento da luz solar em seu processo reacional. Segundo Malato *et al.* (2002) e Fallmann *et al.* (1999), enquanto a maioria dos processos fotoquímicos solares operam com luz UV ou próximos dela (300 – 400 nm), o foto-Fenton apresenta uma maior sensibilidade à luz de um comprimento de onda de até 600 nm (35% da irradiação solar). A profundidade de penetração da luz é alta e o contato entre poluente e o agente oxidante é bastante intenso, por se tratar de um processo homogêneo. As desvantagens são os baixos valores de pH requeridos (normalmente abaixo de 4) e a necessidade de remoção de ferro após a reação, mas estes problemas podem ser evitados por retenção de ferro, por exemplo, em membranas. A remoção do ferro pode não ser necessária caso o mesmo seja utilizado em concentrações abaixo do limite de descarte permitido por lei.

Um sistema em batelada que utiliza o reagente de Fenton, por exemplo, pode ser construído com um reator não pressurizado e agitado, com bombas dosadoras para a adição de ácido, base, uma solução catalisadora de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio (30 – 50%). É recomendável que o recipiente do reator seja coberto por um material resistente a ácido, devido ao reagente de Fenton ser bastante agressivo e corrosivo, podendo causar sérios problemas. O pH da solução precisa ser mantido ajustado para estabilizar o catalisador, uma vez que para altos valores de pH, o ferro precipita em hidróxido de ferro – Fe(OH)₃ (Gogate & Pandit, 2004).

Gogate e Pandit (2004) descreveram como é formado um típico sistema de tratamento de efluentes utilizando o processo de Fenton, o qual a adição dos reagentes no reator deve ser feita seguindo a seqüência: 1) alimentação do efluente seguido da

adição de ácido sulfúrico (para manter o pH ácido da solução); 2) adição da solução catalisadora (íons ferrosos) com base ou ácido para ajustar o pH inicial da reação e; 3) finalmente o peróxido de hidrogênio (adicionado continuamente durante a reação). O efluente que sai do reator alimenta um tanque de neutralização para ajuste do pH desta corrente que, então, segue para um tanque de floculação e um tanque de separação sólido-líquido. A representação deste sistema tratamento utilizando o sistema de Fenton é mostrada na Figura 2.2.

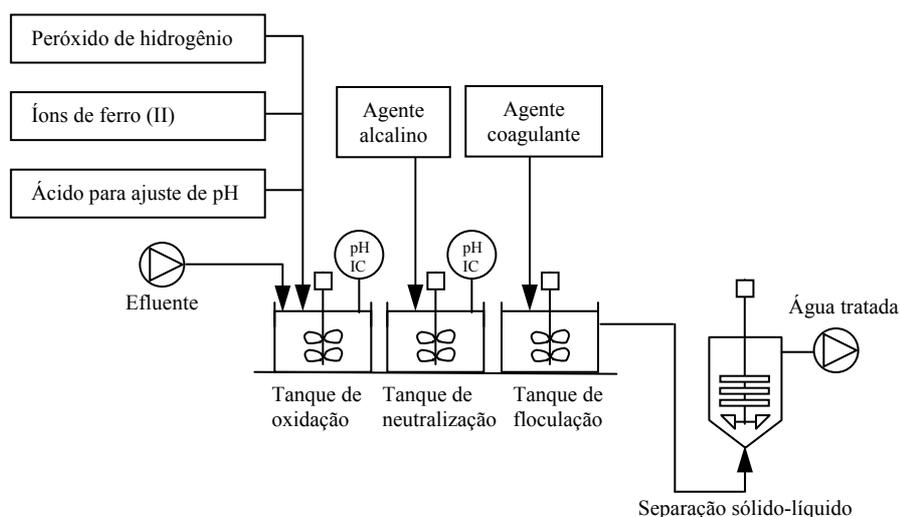


Figura 2.2. Fluxograma de tratamento de efluentes para o processo de Fenton.

(Fonte: Gogate e Pandit, 2004)

A aplicação do processo foto-Fenton, no entanto, requer a utilização de reatores que utilizam alguma fonte de emissão de radiação UV. Estes reatores são denominados reatores fotoquímicos.

2.5 - Reatores fotoquímicos

Os reatores fotoquímicos podem ser classificados quanto à fonte de radiação, que pode ser solar ou artificial (utilizando uma lâmpada de luz ultravioleta, por exemplo).

2.5.1 - Reatores com fonte de energia artificial

As fontes artificiais de radiação mais comuns para estes reatores fotoquímicos são as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa, média ou alta pressão, todas com emissão de luz UV. Estas lâmpadas usualmente são dispostas de forma que o efluente a ser tratado receba a maior concentração de fótons possível, para isso muitos reatores utilizam placas espelhadas refletoras, ou mesmo são construídos de forma cilíndrica e de paredes internas de material refletor. A Figura 2.3a mostra o esquema de um reator que utiliza uma superfície refletora acoplada à lâmpada, desenvolvido na Universidade de Barcelona, na Espanha, por Rodriguez *et al.* (2002).

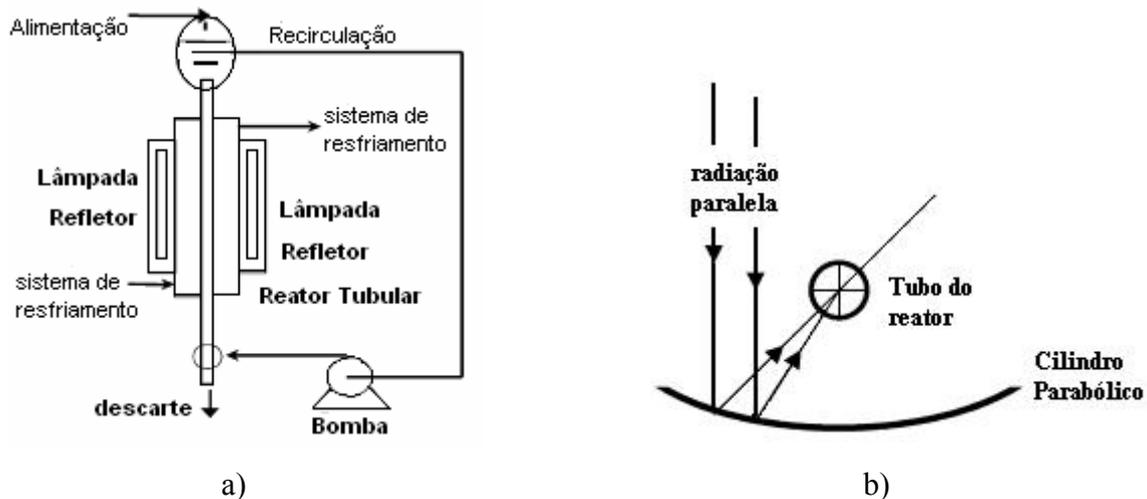


Figura 2.3. a) Esquema de um reator fotoquímico tubular; b) Modelo da incidência da radiação.

Para avaliar o campo de radiação dentro do reator fotoquímico, um modelo muito simples pode ser usado, como feito por Rodriguez *et al.* (2002). Assumindo uma forma parabólica perfeita do refletor sobre a condição prévia que todos os raios atingem a superfície curvilínea do espelho em paralelo (Figura 2.3b), é certo que a concentração do impacto de radiação está direcionado no foco. Isto significa que qualquer raio refletido incide na superfície do tubo verticalmente, por conseguinte, evitando uma reflexão significativa e simultaneamente permite que qualquer fóton percorra o diâmetro d inteiro do tubo. Para descrever as propriedades de absorção, a equação seguinte pode ser usada:

$$\frac{W_{abs}}{W_e} = 1 - \exp(-\mu \cdot d) \quad (23)$$

A absorvância μ pode ser obtida a partir do espectro de absorção do composto a ser analisado. O fluxo de energia (fótons) que entra no reator (W_e) pode ser obtido por actinometria, e o fluxo de energia (fótons) absorvida (W_{abs}) é calculado pela Equação 23. Desta forma, pode-se otimizar a incidência de luz e, conseqüentemente, a potência da lâmpada necessária para ser utilizada.

A Figura 2.4 mostra o esquema de um reator fotoquímico bastante utilizado em escala de bancada, o qual é utilizado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e na Universidade de São Paulo (USP). Este reator é composto por um tanque de circulação, um poço de vidro, uma bomba de circulação, um agitador mecânico e uma bomba peristáltica para dosagem do peróxido de hidrogênio. O reator utiliza lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão (Hanovia 679A36, 450W) como fonte emissoras de radiação UV. As lâmpadas ficam alojadas em um poço de quartzo ou de borossilicato, resfriada por água. A temperatura do tanque é controlada por um banho termostático e é monitorado por um termômetro digital.

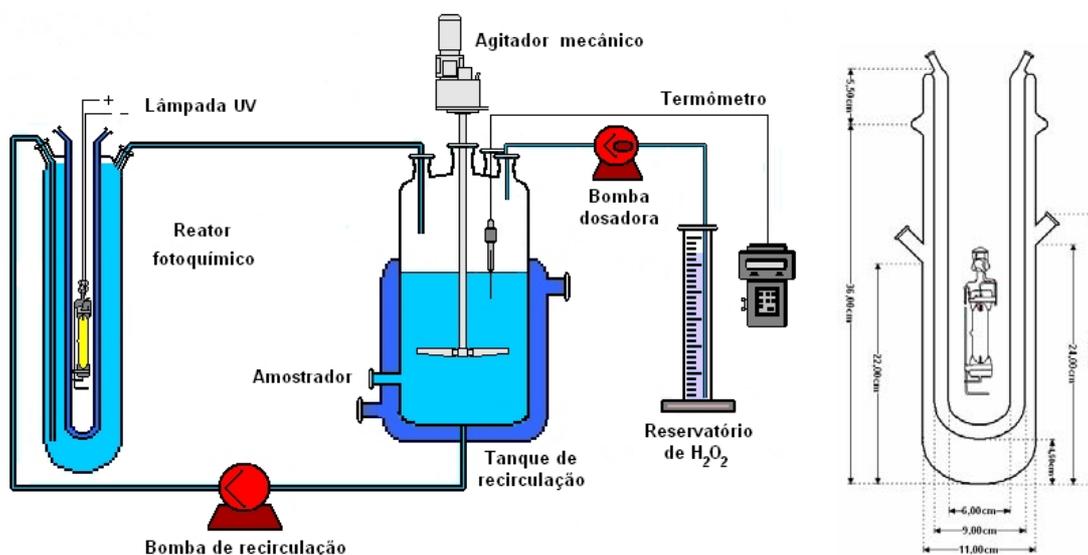


Figura 2.4. Esquema do reator fotoquímico com fonte artificial de radiação UV.

2.5.2 - Reatores solares

O uso dos POA para o tratamento de águas contendo poluentes orgânicos tem sido bastante estudado (Andreozzi *et al.*, 1999; Chiron *et al.*, 2000; Esplugas *et al.*, 2002). Segundo Malato *et al.* (2003), as pesquisas estão sendo focadas cada vez mais em dois tipos de POA, os quais a radiação solar pode ser empregada, isto é, luz com

comprimento de onda maior do que 300 nm, que são a catálise homogênea pela reação de foto-Fenton e a heterogênea com o TiO_2/UV , com ou sem adição de oxidantes. Ao contrário de processos solares térmicos, que são baseados na coleta de grandes quantidades de fótons de todos os comprimentos de onda para alcançar uma temperatura específica, os processos fotoquímicos solares são baseados em coleta de fótons de um curto comprimento de onda de alta energia para promover reações. A maioria dos processos fotoquímicos solares usa luz UV ou próxima da UV (300–400 nm), mas alguns processos têm capacidade de absorção de luz superior a 500 nm, como é o caso da fotocatalise homogênea de foto-Fenton, a qual faz uso da luz solar de comprimento de onda de até 600 nm (Malato *et al.*, 2002). A Tabela 2.2 mostra uma comparação dos tipos de processos oxidativos avançados (POA) quanto à região do comprimento de onda (λ) da luz que cada processo necessita.

Tabela 2.2. Região do comprimento de onda necessário para cada tipo de POA.

Método	Principal reação	Luz necessária
UV/ H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/ O_3	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$ $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}_2$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/ TiO_2	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$ $\text{TiO}_2 h^+ + \cdot\text{OH}_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \cdot\text{OH}_{\text{ad}}$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$ $\text{TiO}_2 h^+ + \cdot\text{OH}_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \cdot\text{OH}_{\text{ad}}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$ $\text{TiO}_2 h^+ + \cdot\text{OH}_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \cdot\text{OH}_{\text{ad}}$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + \text{S}_2\text{O}_4^{2\cdot}$	$\lambda < 380 \text{ nm}$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$	
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \cdot\text{OH}$	$\lambda < 580 \text{ nm}$

Embora os interesses de pesquisa estejam crescendo, há ainda pouca aplicação conhecida em escala industrial. A primeira planta fotocatalítica solar européia em escala industrial com condições de operar comercialmente foi construída ainda nesta década. Esta planta é composta de coletores parabólicos (CPC) e é mostrada na Figura 2.5.



Figura 2.5. Coletores parabólicos desenvolvidos para aplicação fotocatalítica.

(Fonte: Malato *et al.* 2003)

Fazendo uma comparação com os reatores com fonte de luz artificial, os reatores solares apresentam vantagem econômica por usar a energia do próprio sol, mas tem a desvantagem de não poder funcionar continuamente durante todo o dia, funcionando apenas no período de irradiação solar, o que implica em pouco controle sobre o processo.

Mesmo que os reatores solares sejam simples e robustos, seu projeto não é trivial, pois eles devem ser construídos de tal forma que resistam à exposição ao ambiente, além de terem que ser quimicamente inertes e UV-transmissíveis.

A Figura 2.6 mostra o esquema do primeiro projeto de um reator fotoquímico desenvolvido na Europa, localizado na Plataforma Solar de Almeria, na Espanha, para o tratamento de águas contaminadas, como citado por Blanco *et al.* (1991) e Goslich; Dillert; Bahnemann (1997). O reator consiste de uma torre sobre uma plataforma com dois motores controlados por um eixo, a qual estão apoiadas quatro calhas coletoras de luz. Esse sistema possui dispositivos que buscam a maior concentração solar, por meio da rotação do eixo e elevação dos coletores de acordo com o movimento do sol. A forma côncava da calha garante a coleta concentrada da luz nas tubulações pelas quais passa o fluido a ser tratado. Esse tipo de reator apresenta a desvantagem de possuir um custo muito elevado para sua elaboração e manutenção.

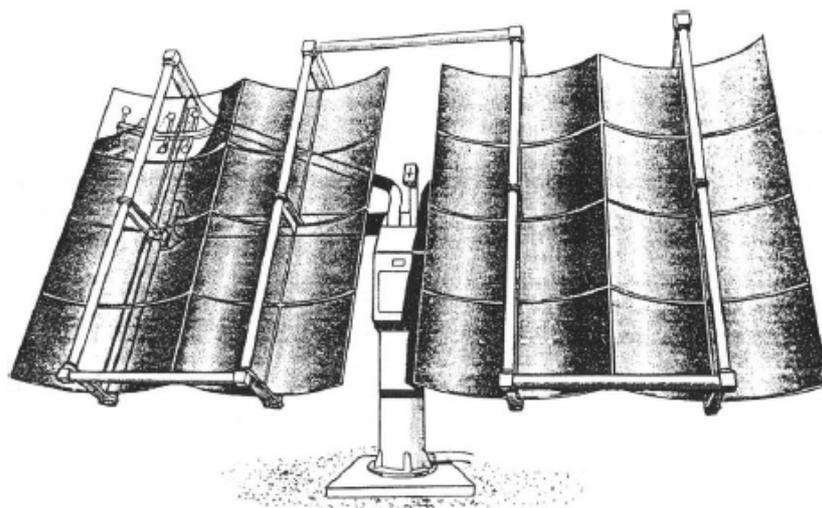


Figura 2.6. Reator solar parabólico utilizando dois eixos de apoio. (Fonte: Blanco et al., 1991)

Neste mesmo centro de estudo, em Almeria, foi desenvolvido um protótipo de um reator tubular, para ser testado com águas contaminadas com pesticidas, como citado por Fallmann *et al.* (1999). Diferentemente do outro reator desenvolvido (Figura 2.6), este reator apresenta coletores estáticos, posicionados de forma a receber a maior concentração possível de luz. Uma vantagem desses reatores tubulares é que seu projeto permite o aproveitamento de quase toda a radiação UV que chega ao reator, pois seus coletores permitem a captura tanto da luz solar direta como da difusa. A luz refletida pelo coletor é distribuída ao redor da parte de trás do tubo de forma que quase toda a circunferência do tubo seja iluminada.

A Universidade Federal do Rio Grande conta com dois tipos de reatores fotoquímicos solares: um reator solar tubular parabólico e um reator solar de filme descendente. A Figura 2.7 mostra o esquema do reator tubular parabólico, o qual consiste em um reator solar concentrador com espelho de perfil parabólico composto por 9 coletores ligados em série, a qual recircula o efluente do sistema.

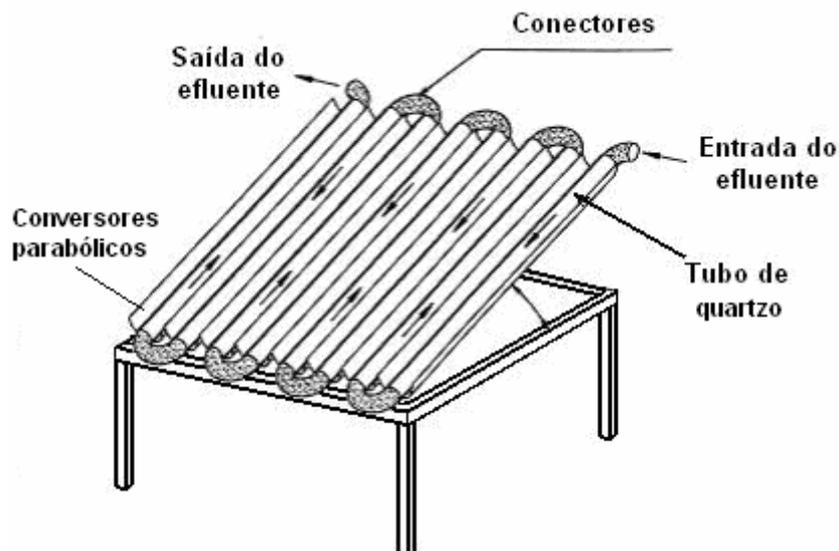


Figura 2.7. Esquema do reator solar tubular parabólico.

O reator solar do tipo filme descendente montado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte é acoplado a um tanque de mistura, e, este, a uma bomba de recirculação. Na utilização do reator para o processo foto-Fenton, uma bomba peristáltica garante a dosagem do peróxido de hidrogênio para o tanque de mistura, enquanto que a solução de ferro é adicionada no início do processo. Uma torneira de amostragem permite a retirada de amostras, e um mecanismo de ajuste permite a adaptação do ângulo de inclinação do reator conforme a necessidade. O esquema deste reator é mostrado na Figura 2.8.

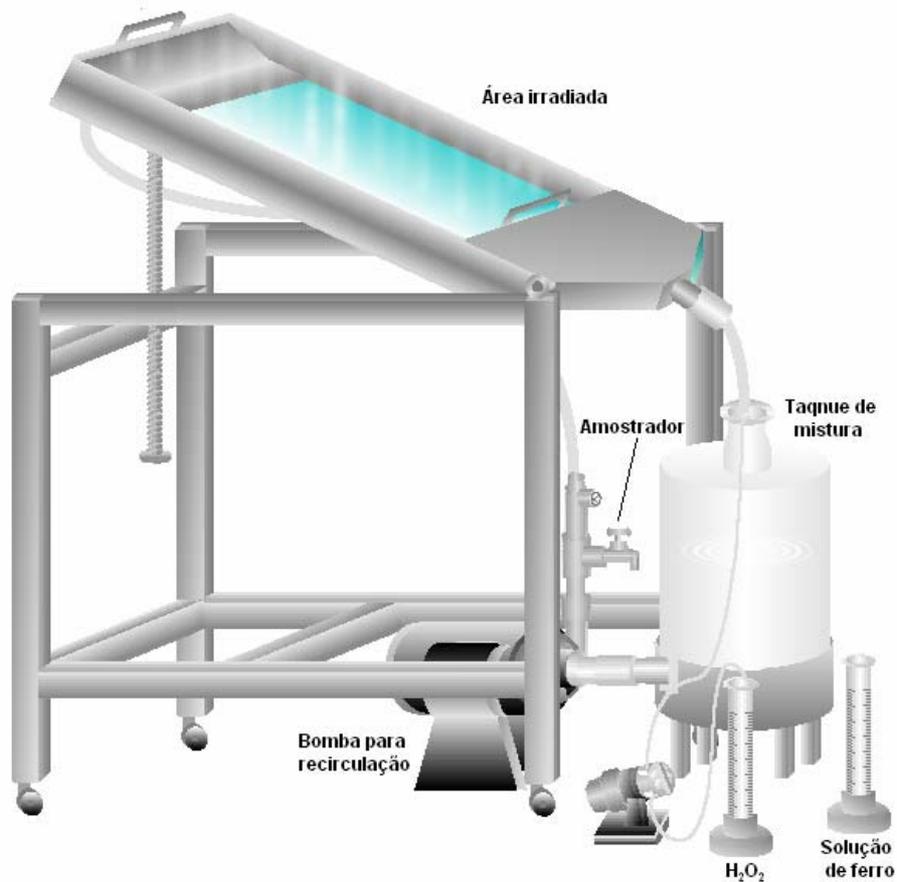


Figura 2.8. Esquema do reator solar do tipo filme descendente.

2.5.3 - Recuperação do catalisador

Malato *et al.* (2003) propuseram uma planta fotocatalítica (Figura 2.9) que pode ser usada tanto para o TiO_2 como para o foto-Fenton. A área superficial do coletor solar depende principalmente do efluente (concentração e tipo de contaminante) a ser tratado e das condições de irradiação do local da planta. Em ambos os casos, o catalisador (TiO_2 ou íons de ferro) pode ser recuperado para reuso.

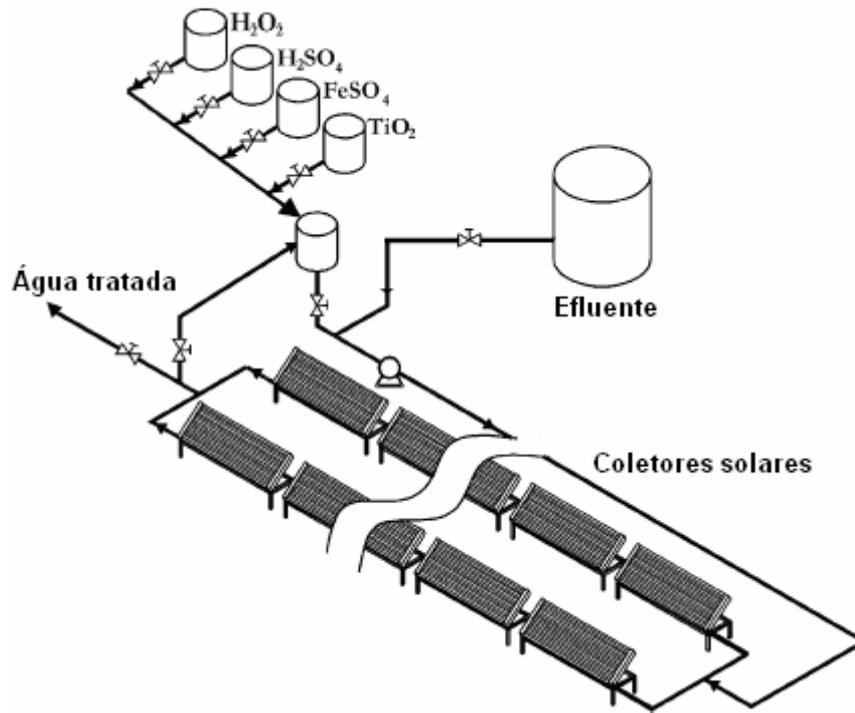


Figura 2.9. Diagrama simplificado de uma planta de tratamento fotocatalítico.

(Fonte: Malato *et al.*, 2003)

A Figura 2.10 mostra um diagrama do reciclo do TiO_2 e do Fe , utilizados como catalisador. O processo de reciclo do TiO_2 é baseado no processo de sedimentação acelerado. A água tratada contendo TiO_2 é armazenada em um tanque, onde é adicionado base ou ácido para atingir o ponto isoelétrico (ponto de carga zero) da suspensão. São necessárias poucas horas para que todo catalisador tenha se depositado no fundo do tanque, dependendo do tamanho do tanque e da concentração do catalisador. A água tratada pode ser descarregada através de membranas de micro-filtração para remover algum pequeno resíduo de catalisador. Nestas condições, o catalisador recuperado do fundo do tanque pode ser reutilizado. O processo de recuperação do ferro é diferente. O pH da água tratada precisa ser ajustado para precipitação do hidróxido de ferro. A água sobrenadante pode ser descartada diretamente e o precipitado pode ser reutilizado, se necessário. O hidróxido de ferro pode ser dissolvido em meio ácido e, após ser ajustado para obter as condições de pH corretas para o processo foto-Fenton ($2,5 < pH < 4,0$), ser adicionado novamente no efluente a ser tratado. A remoção do ferro da água tratada pode não ser necessária se o mesmo for usado em baixas concentrações, mas suficientes para o processo.

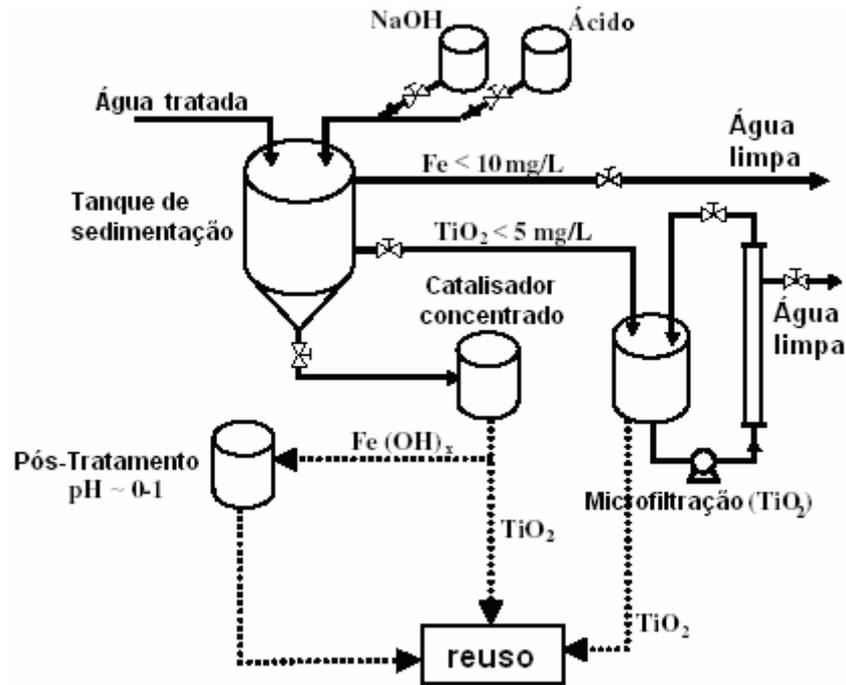


Figura 2.10. Diagrama do reciclo do catalisador (TiO_2 ou Fe). (Fonte: Malato *et al.*, 2003)

2.6 - Redes neurais artificiais

Segundo Silva (2002), a complexidade do mecanismo reacional de processos fotoquímicos gera imensas dificuldades para a determinação de modelos cinéticos fenomenológicos. Isto ocorre porque o radical hidroxila é não seletivo, dificultando a descrição por modelos que descrevam fenômenos cinéticos simples. Mesmo modelos matemáticos simples não conseguem descrever de forma satisfatória o processo. As redes neurais artificiais (RNA) surgem como uma ferramenta alternativa para a modelagem matemática de processos mais complexos, pois sua técnica consiste na utilização dos próprios resultados do processo, com os quais a RNA é capaz de “aprender” o que ocorre com o processo, podendo contornar as dificuldades de obtenção de modelos fenomenológicos.

Cerqueira; Andrade; Poppi (2001) definiram redes neurais artificiais como sendo o nome dado a um conjunto de métodos matemáticos e algoritmos computacionais especialmente projetados para simular o processamento de informações e aquisição de conhecimento do cérebro humano.

As redes neurais artificiais fazem uma representação distribuída da informação, na forma de conexões entre um grande número de elementos simples (neurônios artificiais). Todos esses elementos realizam operacionalmente a mesma função que é executar a soma ponderada de suas entradas e executar um processamento entre a entrada e a saída do sistema. Assim, as RNA são modelos matemáticos dos neurônios e suas interconexões em redes e permitem a representação do processamento da informação dos neurônios biológicos.

Inicialmente, a RNA é submetida a um treinamento (ou aprendizado), no qual a mesma é alimentada com um conjunto de dados (entrada da RNA), se ajustando para gerar as respostas apropriadas. A RNA tem a capacidade de aprender com estes dados, permitindo modificar seu comportamento em resposta ao ambiente.

O sistema, uma vez treinado, é capaz de reconhecer a informação aprendida mesmo que esteja incompleta e difusa. É capaz de executar generalização e associação, tarefas consideradas até pouco, puramente humanas. Sendo assim, pode-se dizer que o paradigma das RNA é a técnica aplicada à inteligência artificial, inspirada em processos cognitivos, para resolução de problemas complexos.

Os neurônios são capazes de modificar o seu comportamento após a realização de um treinamento dinâmico. Os neurônios são interconectados por conexões (*sinapses*) com valores variáveis denominados pesos. A Figura 2.11 mostra uma representação esquemática de um neurônio artificial.

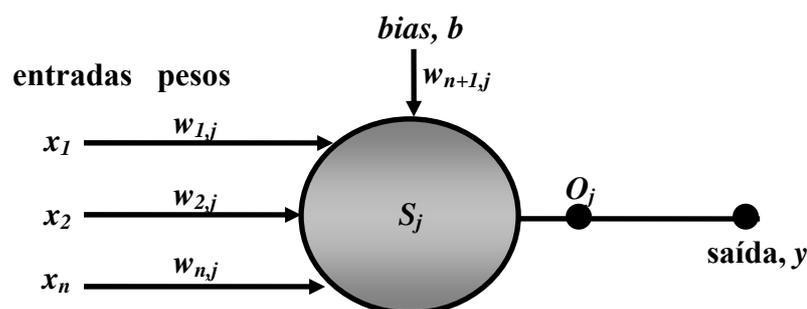


Figura 2.11. Esquema de um neurônio artificial. n corresponde ao número de neurônios utilizados e j a camada correspondente.

Um conjunto de entradas (vetor X) é aplicado a um neurônio artificial, cada um representando uma saída de outro neurônio. Cada entrada x_i é multiplicada por um peso correspondente w_{ij} e somada para determinar o nível de ativação do neurônio, este

adicionado a um valor limite, conhecido por *bias* (polarização, limiar de excitação, *threshold*), conforme a Equação 24.

$$S_j = \sum_{i=1}^n w_{ij} x_i + w_{n+1,j} \quad (24)$$

Em outras palavras, um neurônio corresponde a uma soma ponderada de entradas, soma esta aplicada a uma função de ativação não-linear ou linear. Ou seja, as funções de ativação descrevem a relação entre a entrada e saída de um neurônio. Uma das funções de ativação mais utilizadas é a senoidal, mostrada abaixo.

$$f(z) = \frac{1}{1 + e^{-z}} \quad (25)$$

A saída do neurônio O_j é calculada pela expressão:

$$O_j = f(S_j) \quad (26)$$

No processo de aprendizado, a RNA visa a determinação dos pesos w_{ij} de forma a minimizar o erro quadrático, expresso na forma da função E . Esta função representa o valor acumulado para todos os dados experimentais (de 1 a γ) das somas dos erros quadráticos entre os valores experimentais e os calculados pela RNA, para todas as saídas da rede (de 1 a p), conforme mostrado na Equação:

$$\min(E) = \min \left[\sum_{m=1}^{\gamma} \sum_{k=1}^p (Y_{k,calc}^{(m)} - Y_{k,exp}^{(m)})^2 \right] \quad (27)$$

Numa RNA podemos variar o número de camadas, o número de neurônios e o tipo de conexão entre os neurônios, como apresentado por Giroto (2002). A conexão poderá ser acíclica (ou *feedforward*), na qual a saída de um neurônio na i -ésima camada não pode ser usada como entrada de neurônios em camadas de índice menor ou igual a i , ou cíclica, onde a saída de um neurônio da i -ésima camada é usada como entrada de neurônios em camadas de índice menor ou igual a i . As entradas e saídas das camadas intermediárias podem, ou não, ser conectadas a todos os neurônios.

A Figura 2.12 mostra um exemplo de RNA de três camadas acíclica, onde se tem uma camada de entrada, uma oculta e outra de saída, os pesos w_{ij} podem ser ajustados com um algoritmo de aprendizado.

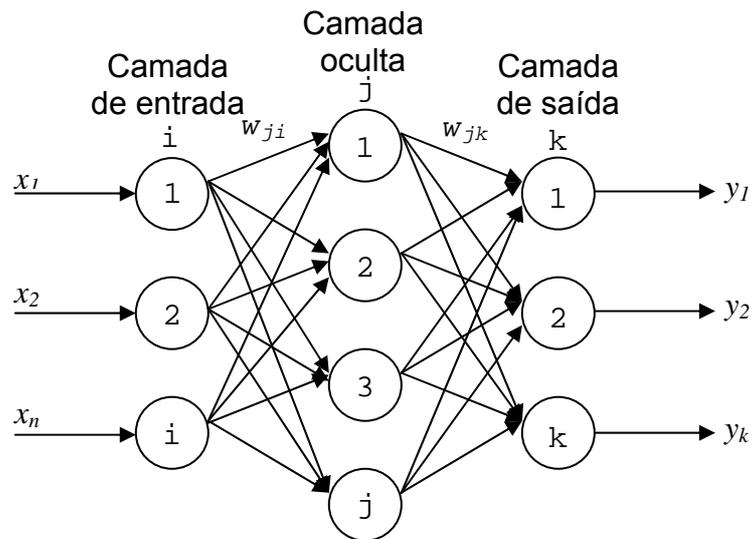


Figura 2.12. Forma estrutural da rede neural artificial *feedforward* (acíclica).

CAPÍTULO 3:
ESTADO DA ARTE

3. Estado da arte

3.1 - Processos oxidativos avançados

Gogate e Pandit (2004) definiram os processos oxidativos avançados como sendo os processos geradores de radicais hidroxila em quantidade suficiente para poder oxidar a maioria dos complexos químicos presentes em efluentes aquosos. Na última década, estes processos têm-se mostrado bastante promissores e eficazes na destruição de poluentes refratários (Malato *et al.*, 1996; Maletzky & Bauer, 1998; Kositzia *et al.*, 2004; Salah *et al.*, 2004). Estes processos incluem a cavitação (gerado por irradiação ultra-sônica ou por meio de válvulas, orifícios, etc. em dispositivos hidráulicos) (Gogate, 2002; Keil & Swamy, 1999; Pandit & Moholkar, 1996; Senthilkumar & Pandit, 1999), a oxidação fotocatalítica (utilizando radiação ultravioleta, por meio de lâmpadas de UV ou pela luz solar, na presença de catalisadores semicondutores) (Crittenden *et al.*, 1997; Le Campion, Giannotti & Quazzani, 1999; Herrmann *et al.*, 1999; Bessa *et al.*, 2001; Malato *et al.*, 2002; Derbalah, Nakatani & Sakugawa, 2004) e o reagente de Fenton (utilizando a reação entre íons de ferro e peróxido de hidrogênio) (Tang & Chen, 1996; Oliveros *et al.*, 1997; Fallmann *et al.*, 1999; Giroto 2002; Torrades *et al.*, 2003; Will *et al.*, 2004; Maciel, Sant'anna & Dezotti, 2004; Kavitha & Palanivelu, 2004). Uma série de importantes estudos sobre degradação fotoquímica de compostos orgânicos tem sido reportados na literatura.

Em 1995, Benkelberg e Warneck estudaram a fotodecomposição do Fe^{3+} e de complexos de sulfato em solução aquosa, mostrando seu potencial fotolítico como formador de radicais em meio aquoso para pH 2 e 3. Assim, foi medido o efeito do rendimento quântico para a produção de radicais hidroxila do Fe^{3+} nos comprimentos de onda entre 280 e 370 nm em soluções de perclorato de ferro. O espectro da solução de perclorato de ferro permitiu determinar os coeficientes de absorção, evidenciando a presença de $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ somada ao FeOH^{2+} no espectro. Os valores obtidos para a primeira constante de equilíbrio na hidrólise contribuíram para estimar o rendimento quântico do $\text{FeOH}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$, sendo 0,07 para 370 nm e de 0,31 para 280 nm. Para os comprimentos de onda abaixo de 300 nm, a produção do $\text{HO}\cdot$ do $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ contribuiu muito para a estimativa do rendimento quântico de aproximadamente 0,05. O

rendimento quântico do SO_4^{2-} do complexo FeSO_4^+ também foi determinado nas soluções de perclorato de ferro, o qual foi de $1,6 \times 10^{-3}$ a 350 nm e $7,9 \times 10^{-3}$ a 280 nm.

Em 1996, Tang e Huang realizaram experimentos com o 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol para investigar a influência da presença do cloro em fenóis clorados nas suas cinéticas de oxidação pelo reagente de Fenton. Eles constataram que a reatividade dos clorofenóis diminui com acréscimo de cloro no anel aromático, devido ao aumento de substituintes (cloro) decrescer significativamente a solubilidade dos fenóis clorados. Esta diminuição da afinidade dos clorofenóis com água diminui também a probabilidade destas moléculas serem atacadas pelos radicais hidroxila devido à não-dissolução dos clorofenóis, diminuindo, assim, a taxa de degradação dos compostos orgânicos. Além disso, a inclusão de substituintes (cloro) bloqueia algumas posições mais favoráveis e susceptíveis ao ataque do radical hidroxila.

Malato *et al.* (1996) estudaram a degradação fotocatalítica de efluentes industriais contendo carga orgânica, utilizando e comparando dois tipos de dióxido de titânio (TiO_2) com diferentes áreas superficiais e dois tipos de coletores solares (um sistema coletor parabólico concentrado, o qual aproveita a luz que incide diretamente no reator, e outro coletor parabólico não-concentrado, que aproveita tanto a luz direta como a luz difusa). A mudança de catalisador (TiO_2) não apresentou alterações no comportamento de degradação, contudo, comparando os dois tipos de reatores utilizados, o coletor não-concentrado apresentou uma performance consideravelmente melhor do que o concentrado.

Em 2003, Philippopoulos e Pouloupoulos usaram UV/ H_2O_2 na purificação de um efluente oleoso de alta concentração de material orgânico (DQO \approx 9000), da produção de lubrificante de uma companhia de petróleo, o qual não é biodegradável. Eles empregaram um reator fotoquímico cilíndrico em batelada, usando uma lâmpada de mercúrio a baixa pressão (18 W), que emite luz-UV de 253,7 nm. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa, além de análises de DQO. Os autores observaram que o aumento da concentração de H_2O_2 de 1665 a 3330 mg/L teve um efeito adverso na remoção de DQO. Eles explicaram que esse fenômeno pode ter ocorrido devido à possibilidade do peróxido de hidrogênio reagir com $\text{HO}\cdot$ para formar oxigênio e outros radicais, reduzindo a produção de radicais livres ou então, o caminho reacional seguido foi diferente, conduzindo à produção de intermediários muito mais resistentes à oxidação. Contudo, o acréscimo de H_2O_2 para 6660 mg/L enriqueceu a solução com a

produção de radicais hidroxila, resultando em um grande decréscimo da DQO. Os autores verificaram também o efeito da adição de Fe (III) na oxidação do efluente para 3330 mg/L de H₂O₂, e constataram uma melhora significativa na remoção da DQO já nos primeiros minutos de reação.

Em 2004, Bhatkhande *et al.* estudaram a degradação fotocatalítica do nitrobenzeno (utilizado como poluente modelo) utilizando radiação UV e TiO₂. Eles realizaram os experimentos em um reator cilíndrico de quartzo encamisado (mantendo a temperatura ambiente com a passagem de água através da camisa), utilizando lâmpadas de UV de 125 W da Philips a λ_{\max} de 365 e 253 nm separadamente, obtendo resultados similares. O carbono orgânico total foi determinado a partir de análise utilizando o HPLC e verificado usando o analisador Total Organic Carbon 915B da Beckman Industrial. Foi verificado um aumento na percentagem de degradação com o aumento da concentração de catalisador até um certo valor, depois decrescendo com o acréscimo de catalisador. Eles verificaram que este fato ocorreu devido ao acréscimo de catalisador diminuir a penetração da luz (aumentando a opacidade da solução) e, conseqüentemente, diminuindo a degradação. Eles examinaram também a presença de ânions no meio, mostrando que a presença destes ânions bloqueiam os sítios da superfície dos catalisadores, desativando-os.

3.2 - Reagente de Fenton

O reagente de Fenton foi descoberto há aproximadamente 100 anos atrás, mas sua aplicação, como um processo oxidante para degradação de compostos orgânicos tóxicos, não tinha ocorrido até antes da década de 60 (Neyens e Baeyens, 2003). Este processo consiste da utilização de peróxido de hidrogênio na presença de íons ferrosos (H₂O₂/Fe²⁺). Entretanto, apenas nas últimas décadas, após a adição da luz UV (h ν) na reação, a agora chamada reação de Foto-Fenton teve seu reconhecimento como uma poderosa ferramenta no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes não biodegradáveis (Bolton *et al.*, 1995; Piganatelo, 1992; Braun & Oliveros, 1997; Sýkora *et al.*, 1997; Torrades *et al.*, 2003; Kavitha & Palanivelu, 2004), assim como os demais processos oxidativos avançados. Este processo é baseado na formação de espécies reativas oxidantes, capaz de degradar eficientemente poluentes presentes em efluentes,

podendo ser apropriadamente utilizado para descoloração e/ou remoção de odores de algumas substâncias, destruição de resíduos tóxicos de efluentes não-biodegradáveis, utilizando o tratamento biológico como tratamento secundário.

Göb *et al.* (1999) investigaram a cinética de degradação da 2,4-dimetil anilina (2,4-xylidina), escolhido como poluente modelo, pela reação foto-Fenton. Eles desenvolveram um modelo baseado nas RNA para ajustar os dados experimentais obtidos em laboratório com um reator fotoquímico em batelada, que utiliza uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão para emissão de luz-UV. Os experimentos foram realizados segundo a metodologia experimental de *Doehlert*, tendo com variáveis, a concentração de sais de Fe^{2+} (sulfato ferroso) e a concentração de peróxido de hidrogênio. O número de neurônios na camada oculta usada na RNA variou entre 4 e 10 e o número de apresentações ficou entre 20000 e 100000. O modelo pôde descrever a evolução da concentração do poluente durante o período de irradiação para várias condições, simulando o comportamento do sistema reacional e otimizando a quantidade de reagentes empregados no processo – sais de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio. Os resultados indicaram que o processo é muito mais sensível à concentração de sais de Fe^{2+} do que à de peróxido de hidrogênio, o que é condição favorável em termos de possibilidade econômica.

Em 2001, Ghaly *et al.* compararam dois tipos de processos fotoquímicos empregando luz-UV (UV- H_2O_2 e foto-Fenton) para a oxidação do p-clorofenol em solução aquosa, utilizando um reator cilíndrico de quartzo, em batelada. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa. Eles verificaram, primeiramente, que a taxa de degradação do p-clorofenol aumenta com o aumento da concentração de H_2O_2 , entretanto o efeito é negativo para concentrações de peróxido de hidrogênio maiores do que 0,02 mol/L, para o sistema UV/ H_2O_2 . O aumento da concentração de H_2O_2 no sistema foto-Fenton contribuiu para um aumento na degradação do p-clorofenol. O acréscimo de íons ferrosos ao sistema aumentou significativamente a taxa de degradação do p-clorofenol. Contudo, o uso de altas concentrações de íons ferrosos resultou em uma solução bastante turva, prejudicando a absorção da luz-UV e obtendo-se baixas taxas de degradação. Comparando os processos UV/ H_2O_2 e o foto-Fenton, eles verificaram que a taxa de degradação do processo foto-Fenton é muito maior, portanto muito mais econômico, pois há uma redução de energia de 73 % comparada ao UV/ H_2O_2 , este, precisando de um tempo de irradiação muito maior para obter uma mesma percentagem de degradação do foto-Fenton.

Martínez *et al.* (2003) estudaram a aplicação do reagente de Fenton no pré-tratamento de um efluente de origem farmacêutica extremamente poluído, empregando um projeto experimental. Os experimentos foram realizados em um Erlenmeyer agitado magneticamente e submerso em um banho com temperatura controlada. As amostras foram analisadas quanto a DQO, DBO e sólidos suspensos. Em certas condições experimentais otimizadas, eles obtiveram uma remoção de 56,4 % da DQO, sendo que mais de 90 % foram removidos nos 10 primeiros minutos de reação. Segundo eles, a capacidade total do projeto experimental proposto, no entanto, não pôde ser testada porque, sob algumas condições (concentração de peróxido de hidrogênio acima de 5 M), a reação de Fenton torna-se violenta e não pode ser controlada, provavelmente devido ao seu alto efeito exotérmico associado à oxidação dos poluentes. Para as condições testadas, os valores das concentrações de peróxido de hidrogênio e íons de ferro foram 3 e 0,3 M, respectivamente, enquanto que a temperatura só mostrou um efeito positivo moderado.

Em 2004, Lopez *et al.* verificaram o efeito da temperatura na degradação do 4-cloro-3-metil fenol (CMF) pelo reagente de Fenton, para as temperaturas de 25 e 70 °C. Os resultados mostraram que a degradação do CMF foi fortemente afetada pela temperatura. A concentração de CMF residual foi determinada utilizando um HPLC-UV (Agilent Technologies). As medidas de COT foram feitas utilizando analisador TOC-5050 (Shimadzu). Foram determinadas também a quantidade de íons cloretos e ácidos orgânicos por cromatografia. Eles constataram que para ambas as temperaturas, todo o CMF foi degradado em 1 hora de reação. A conversão de cloretos orgânicos a cloretos inorgânicos foi rápida (em 3 horas apenas) e completa à 70 °C, enquanto que à 25 °C, em 27 horas, houve apenas 87 % de conversão. Os autores citam que isto significa que em baixa temperatura, cloretos residuais ainda permanecem na mistura tratada. Após 24 horas, 36 % e 85 % do COT inicial foram mineralizados, para as temperaturas de 25 °C e 70 °C, respectivamente, indicando que a temperatura de 70 °C é favorável à formação de radicais hidroxila.

Kavitha & Palanivelu (2004) examinaram diferentes processos oxidativos relacionados ao reagente de Fenton como Fenton, Fenton-solar e Fenton-UV (lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão, 150 W), além do UV/H₂O₂, usando o fenol como poluente modelo. A eficiência máxima de mineralização alcançada nos processos de Fenton, Fenton-solar e Fenton-UV foram, respectivamente, 41 %, 96 % e 97 %. No

processo Fenton, ácidos carboxílicos como o ácido acético e o ácido oxálico foram formados como produtos finais durante o processo de degradação do fenol enquanto que no processo foto-Fenton (UV e solar), ambos os íons foram identificados durante os primeiros estágios da degradação do fenol, sendo oxidadas quase que completamente em 120 minutos de reação. Comparando os tipos de processos, os autores verificaram que o processo UV/H₂O₂ não é tão eficiente como os outros processos estudados, com quase 99 % do fenol permanecendo na solução após 120 minutos de reação. Quando íons ferrosos foram adicionados à solução de H₂O₂, radicais hidroxila foram formados pela reação de Fenton, atacando o anel aromático do fenol e resultando em uma rápida degradação do fenol (82 %). Os processos foto-Fenton, com irradiação por lâmpada UV e solar, resultaram entre 95-99 % de degradação. Os autores citaram que sob a influência da luz solar e da irradiação da lâmpada UV (290-400 nm), os íons férricos (Fe³⁺), que são gerados na solução aquosa, são reduzidos formando íons ferrosos (Fe²⁺) e radicais hidroxila. Essa foto-geração dos íons ferrosos participa da reação de Fenton, formando radicais hidroxila adicionais, com isso, acelerando o processo de oxidação quando comparado ao processo de Fenton.

3.2.1 - Efeito do pH no processo foto-Fenton

Em 1998, Gallard, Laat e Legule mostraram que a baixa eficiência na decomposição à pH abaixo de 2,5 é devido à formação de complexos [Fe(II) (H₂O)₆]²⁺, o qual reage mais lentamente com o H₂O₂, produzindo menos quantidade de radicais hidroxila.

Benitez *et al.* (2001) verificaram a influência do pH na degradação do ácido p-hidroxifenil-acético, variando o pH entre 2 e 5 e utilizando o processo foto-Fenton. Eles utilizaram um reator fotoquímico que consiste de um recipiente cilíndrico de vidro com uma lâmpada de UV localizada na posição axial deste cilindro e uma camisa de quartzo, no qual é fixada a lâmpada. As amostras coletadas foram analisadas por um HPLC. Foi constatado que o pH influencia significativamente na taxa de decomposição, que obteve maiores taxas para pH entre 2,5 e 4 e uma ótima taxa para pH igual a 3. Os autores citam que em pH acima de 4, a taxa de decomposição claramente decresce porque há um decréscimo de espécies de ferro livres na solução, provavelmente devido à formação

de complexos de Fe(II) que impedem a reação do Fe^{2+} com o H_2O_2 e também devido à precipitação de hidróxido de ferro, que obstrui a reação do Fe^{3+} com o H_2O_2 para regenerar o Fe^{2+} .

Em 2001, Ghaly *et al.* verificaram que a degradação do p-clorofenol no processo foto-Fenton é extremamente afetada pela variação do pH, obtendo uma degradação máxima para o pH igual a 3. Eles constataram que para pH acima de 4, a taxa de degradação diminuiu significativamente, pois valores altos de pH provocam a precipitação do ferro como hidróxido, reduzindo a transmissão de radiação.

CAPÍTULO 4:
METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4. Metodologia experimental

O DEQ-UFRN possui hoje uma linha de pesquisa na área de fotoquímica, a qual dispõe de quatro tipos de reatores fotoquímicos, sendo dois que operam com fonte artificiais de emissão de radiação e outros dois que operam com luz solar. Sobre a parte analítica, o DEQ-UFRN dispõe de equipamentos adequados para diversos tipos de análises, como espectrofotômetros de absorção UV/Visível, Infravermelho FTIR, Absorção Atômica, Cromatógrafo a Gás e TOC 5000A da Shimadzu, possuindo, portanto, toda a infra-estrutura necessária para realização de projetos de pesquisas em diversas áreas relacionadas.

Grande parte deste projeto foi realizada na Universidade de São de Paulo, por meio de uma parceria envolvendo os Departamentos de Engenharia Química da Universidade de São Paulo (DEQ-EPUSP) e da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (DEQ-UFRN), dentro do Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (PROCAD/CAPES). Nesta etapa do projeto estão envolvidos o desenvolvimento e a montagem de um novo reator fotoquímico, além da realização de grande parte dos experimentos de fotodegradação utilizando este novo reator. O DEQ-EPUSP já possui uma grande experiência na área de tratamentos de efluentes utilizando os processos oxidativos avançados, contando com vários tipos de reatores solares e reatores que utilizam fonte artificial de radiação, diversos tipos de equipamentos de análise, uma excelente infra-estrutura, além de pesquisadores e técnicos especializados na área.

4.1 - Degradação fotoquímica

4.1.1 - Materiais

4.1.1.1 - Reagentes utilizados

Para a realização dos experimentos de fotodegradação fez-se necessário a utilização dos seguintes reagentes:

- sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30 %);
- ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4);

- Fenol (C_6H_5OH).

Foi utilizada também uma solução inibidora da reação foto-Fenton, consistindo em uma mistura de:

- iodeto de potássio (KI; 0,1 M);
- sulfito de sódio (Na_2SO_3 ; 0,1 M);
- hidróxido de sódio (NaOH; 0,1 M).

O efluente sintético utilizado nos experimentos foi preparado utilizando fenol (99 %) diluído em água destilada.

As amostras coletadas durante os ensaios experimentais foram analisadas em um TOC 5000A da Shimadzu.

4.1.1.2 - Novo reator fotoquímico

O novo reator desenvolvido, denominado reator fotoquímico multi-lâmpadas, consiste de um cilindro de aço inox (1,30 m x 0,40 m) de parede interna espelhada, apresentando 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra (SYLVANIA, *black light*, 40 W) como fonte de emissão de radiação UV, fixadas simetricamente em sua parede interna. As lâmpadas estão conectadas a um dispositivo que permite o acionamento individual de cada lâmpada. No centro deste reator está fixado um tubo de borossilicato (diâmetro externo = 0,036 m; diâmetro interno = 0,030 m; comprimento = 1 m) pelo qual passa o efluente a ser tratado. Um exaustor é acoplado à parte superior do reator para refrigeração interna, impedindo um aquecimento excessivo do reator causado pelas lâmpadas. A área irradiada do tubo é $1,634 \text{ m}^2$. A Figura 4.1 mostra este reator e as partes que o compoem, o qual fica localizado no prédio Semi-Industrial pertencente ao Laboratório de Simulação e Controle de Processos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, em São Paulo.

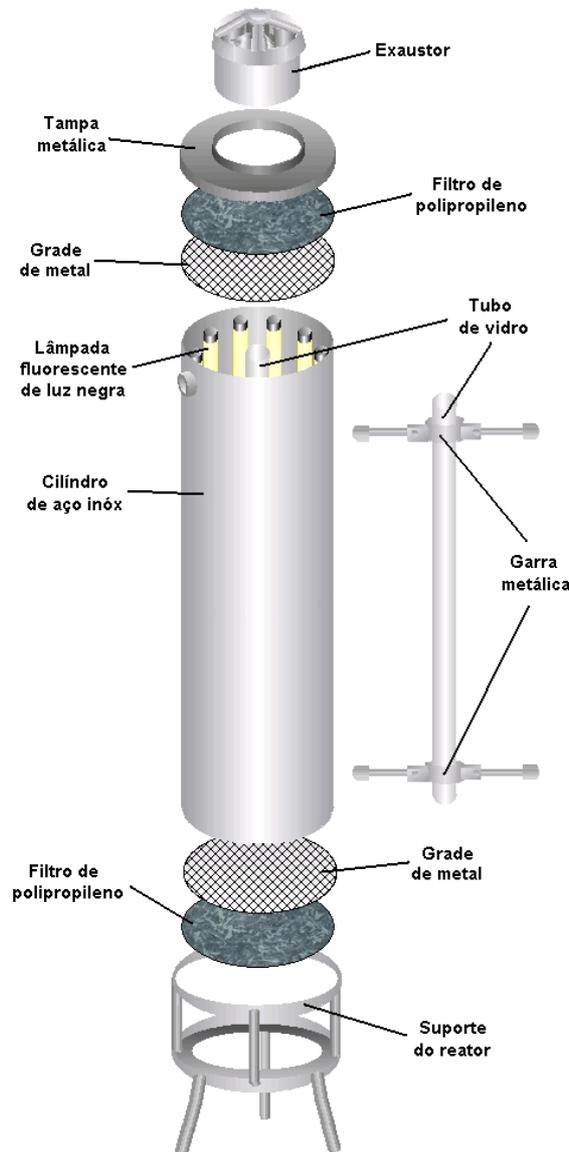


Figura 4.1. Reator fotoquímico multi-lâmpadas.

O reator foi adaptado a um sistema semicontínuo de tratamento que consiste de dois tanques de mistura ('T1' e 'T2') de mesma capacidade ($V = 16$ L) e dois tanques reservatórios ('R1' e 'R2'), com capacidade de armazenar 100 L de efluente cada, conectados a 3 bombas ('B1', 'B2' e 'B3') por meio de tubulações e válvulas ('V1' a 'V8'). As conexões e as válvulas 'V7' e 'V8' permitem que os tanques 'T1' e 'T2', que são acoplados diretamente ao tubo de vidro do reator, sejam usados de forma alternada (ora um, ora outro). O tanque de reservatório 'R1' tem a função de alimentar os tanques de misturas com efluente bruto, por meio da bomba 'B1', enquanto que o tanque 'R2' de armazenar o efluente tratado proveniente dos dois tanques de mistura. A bomba de circulação 'B3' promove a mistura no tanque e a circulação do efluente no sistema.

Com este sistema, o reator pode operar de forma semi-contínua. Este esquema é mostrado na Figura 4.2.

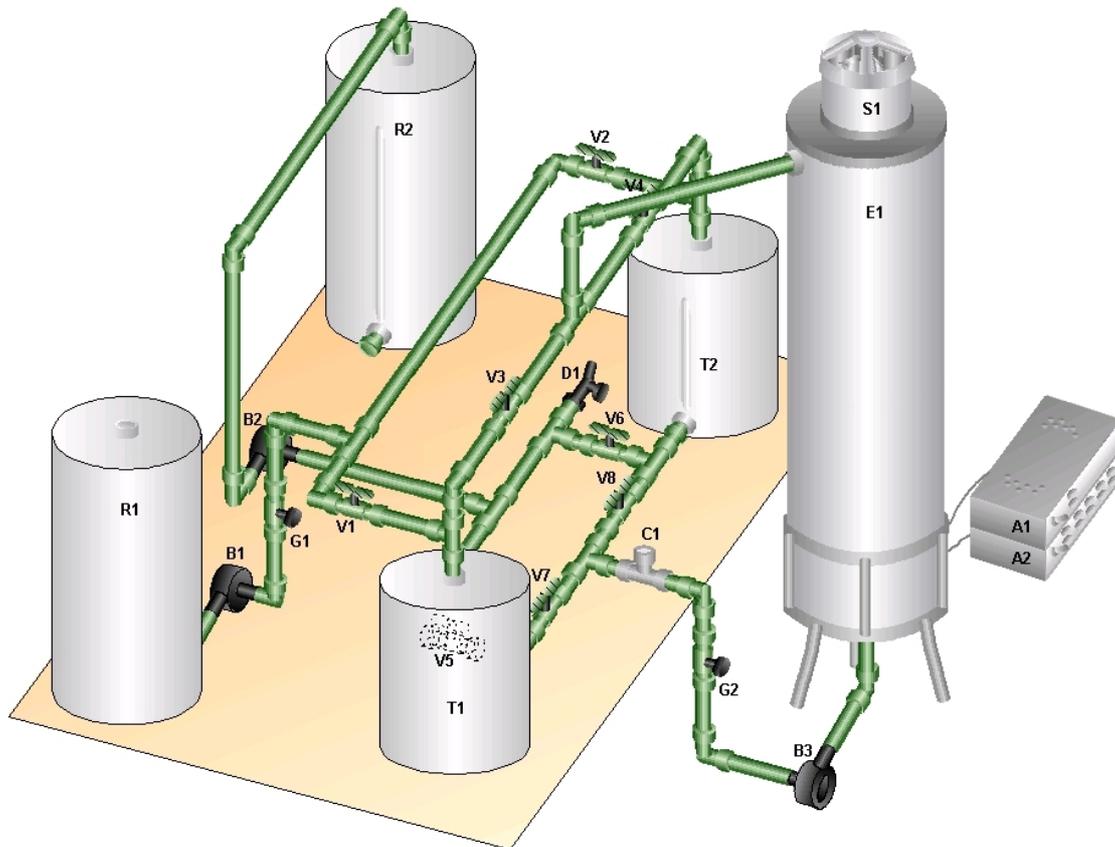


Figura 4.2. Montagem experimental do reator multi-lâmpadas para o sistema contínuo de tratamento. (R1: tanque de alimentação; R2: reservatório do efluente tratado; T1: tanque de mistura 1; T2: tanque de mistura 2; E1: reator fotoquímico multi-lâmpada; S1: exaustor; G1: válvula reguladora da vazão de enchimento dos tanques de mistura; G2: válvula reguladora da vazão de circulação do efluente no reator; A1,A2: caixa de acionamento das lâmpadas; B1: bomba para carregamento do efluente nos tanques de mistura; B2: bomba para transferência do efluente tratado do tanque de mistura para o reservatório R2; B3: bomba de recirculação do efluente no reator; V1,V2: válvulas para controle do enchimento dos tanques de mistura; V3, V4, V7, V8: válvulas para controle da recirculação do efluente no reator; V5, V6: válvulas para controle da transferência do efluente tratado para reservatório R2)

4.1.2 - Método

O efluente foi adicionado ao tanque de mistura, e, então, acionou-se a bomba de circulação. O pH inicial da solução foi ajustado para 3, com a adição de H_2SO_4 concentrado. O tempo de reação foi iniciado com a adição das soluções de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, e de H_2O_2 . Esta última foi adicionada em quatro partes iguais, no início da reação e a cada 30 minutos durante os primeiros 90 minutos de experimento. A temperatura e o pH do efluente foram constantemente monitorados por meio de um termômetro digital e um medidor de pH, respectivamente. Amostras foram coletadas em diferentes tempos, durante a reação, para serem analisadas.

4.2 - Actinometria

A actinometria foi realizada para o reator fotoquímico multilâmpada com as 12 lâmpadas acionadas.

4.2.1 - Materiais

Os reagentes necessários para realização da actinometria são:

- Sulfato férrico pentahidratado $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- Ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- Ácido acético (CH_3COOH);
- Acetato de sódio (CH_3COONa);
- 1,10-fenantrolina;
- Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$);
- Nitrogênio (N_2);

Para as análises, foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS.

4.2.2 - Método

A metodologia empregada na análise de actinometria consiste da utilização de uma substância foto-sensível (actinômetro), como o ferrioxalato de potássio, apropriado

para UV-visível de 250 a 500 nm, com rendimento quântico variando de acordo com a região espectral. Este rendimento foi determinado por Braun; Maurette; Oliveiros (1991) e é mostrado na Figura 4.3.

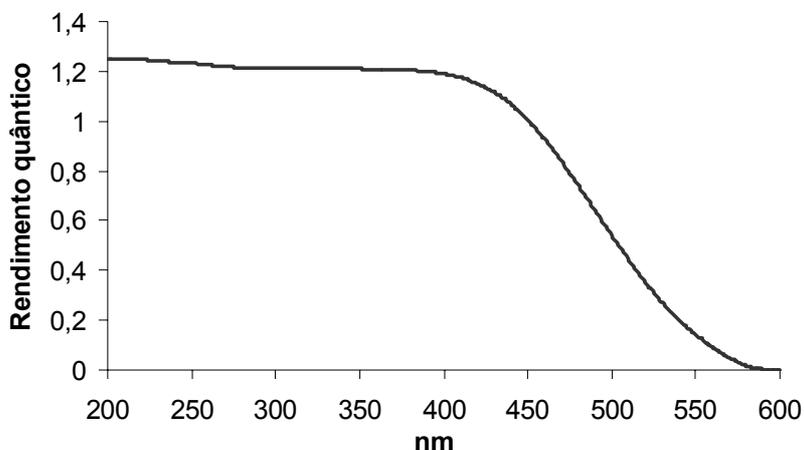
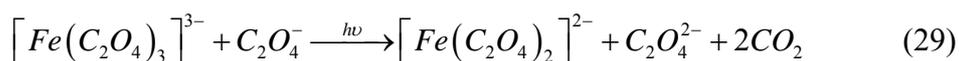
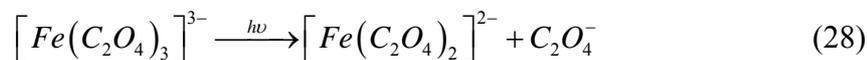


Figura 4.3. Rendimento quântico para formação de íons Fe^{2+} a partir de ferrioxalato $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ (Fonte: Braun *et al.*, 1991).

A actinometria baseada no ferrioxalato de potássio tem sido utilizada pelo CESQ-LSCP da USP, na qual a solução aquosa de ferrioxalato, sob irradiação, sofre uma redução fotoquímica de Fe^{3+} a Fe^{2+} :



Nos experimentos do CESQ-LSCP, emprega-se uma solução aquosa contendo ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ e Fe^{3+} $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (a partir de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$), preparada em sala escura.

Seguindo a metodologia aplicada por Will (2003), o tempo de irradiação deve ser tal que a quantidade de luz absorvida pela solução actinométrica seja superior a 99 % de luz recebida (conversão até ~10 %). O ferrioxalato foi preparado em uma sala escura e, em seguida, transferido ao reator previamente coberto com papel alumínio para evitar a passagem de luz externa. Foram utilizados 3 L de solução actinométrica, que permaneceu circulando no sistema por cerca de 10 minutos na presença de nitrogênio para garantir que todo o oxigênio fosse dissolvido. O tempo reacional do experimento foi iniciado com o acionamento da lâmpada no reator. Durante o

experimento, amostras foram coletadas e transferidas para frascos âmbar contendo uma solução complexante (0,5 M de ácido acético, 0,5 M de acetato de sódio e 0,01 M de 1,10-fenantrolina). Em seguida, estas amostras foram analisadas por um espectrofotômetro, medindo-se a absorbância em 510 nm e, dessa forma, determinando-se a quantidade de Fe^{2+} (complexo formado pelo íon Fe^{2+} e 1,10-fenantrolina, um complexo de tri(1,10-fenantrolina)- Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$). Para o cálculo dos valores da quantidade de Fe^{2+} formada no intervalo de tempo de irradiação $\Delta n/\Delta t$, utilizou-se uma curva de calibração a partir de soluções com concentrações padronizadas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

A relação da transmitância do tubo de borossilicato do reator determinada por um espectrofotômetro UV-VIS, considerando a espessura do tubo, com respeito ao comprimento de onda, está apresentada na Figura 4.4.

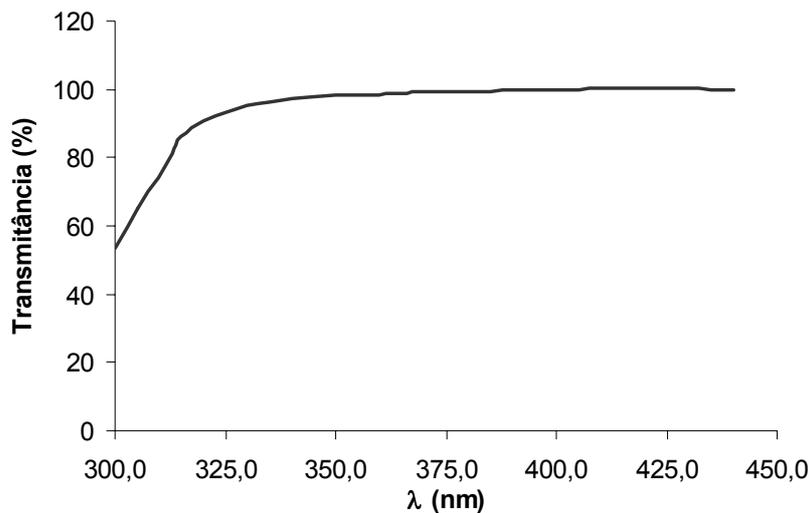


Figura 4.4. Espectro de transmitância do tubo anular de vidro de borossilicato.

A potência radiante incidente L_{inc} (W) no reator fotoquímico é calculada pela seguinte expressão:

$$L_{inc} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} (1 - 10^{-A_{\lambda}}) \Phi_{\lambda} T_{\lambda}}{E_{\lambda}} \right]} \quad (30)$$

onde $S_{e,\lambda}$ corresponde à potência radiante relativa da lâmpada para cada comprimento de onda, obtido a partir dos dados de emissão da lâmpada fornecido pelo fabricante da

lâmpada (Figura 4.5). T_λ é a transmitância da parede do tubo do reator (Figura 4.4). Φ_λ (íon fóton⁻¹) é o rendimento quântico do actinômetro para cada comprimento de onda λ (Figura 4.3). $n_{Fe^{2+}}$ (mol s⁻¹) é o número de íons Fe²⁺ formados (a partir da substância foto-sensível) que reage no intervalo de tempo irradiado, obtido experimentalmente com base na curva de calibração de [Fe²⁺] (absorbância em função da concentração de íons Fe²⁺). A_λ é a absorção espectral da solução do actinômetro dada pela expressão $A_\lambda = \varepsilon c l$, onde ε é o coeficiente de absorção molar, c é a concentração molar da solução e l é o caminho ótico percorrido. E E_λ (J fóton⁻¹) é a energia de um fóton de comprimento de onda λ calculada pela expressão:

$$E_\lambda = hc/\lambda \quad (31)$$

sendo h , a constante de Planck e c , a velocidade da luz.

Os valores da potência radiante relativa da lâmpada $S_{e,\lambda}$ foram determinados pela área da curva da distribuição espectral da lâmpada (Figura 4.5). Foi calculada a área de um trapézio para cada intervalo de 5 nm, resultando em uma potência W para cada 5 nm. Somando-se todas essas áreas, foi obtido o valor total de 14 W. $S_{e,\lambda}$ foi então determinada com a área calculada a cada 5 nm dividida pela área total (14 W).

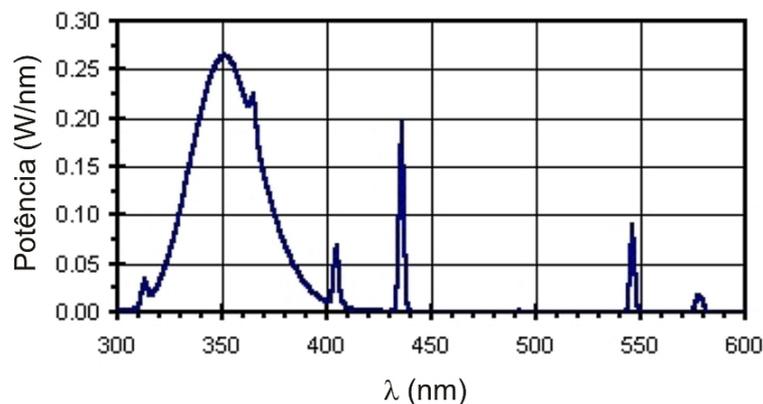


Figura 4.5. Curva da distribuição espectral da lâmpada fluorescente de luz negra (SYLVANIA, *black light*, 40 W). Fonte: OSRAM SYLVANIA LTD, 2005.

A partir do resultado do cálculo de L_{inc} , pode-se obter a taxa de incidência de fótons P_0 (fóton s⁻¹) pela equação:

$$P_0 = \sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} T_\lambda}{E_\lambda} \right] L_{inc} \quad (32)$$

4.3 – Identificação de compostos intermediários formados na degradação do fenol

No processo de degradação do fenol, os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) gerados atacam as ligações π do anel aromático do fenol de uma maneira rápida promovendo sua degradação. Entretanto, antes de ser completamente degradado, o fenol, após sofrer o ataque dos radicais hidroxila, reage formando vários outros compostos intermediários até sua completa mineralização, ou seja, sua conversão em CO_2 e H_2O . Devlin e Harris (1984) propuseram um mecanismo de degradação do fenol que pode seguir dois caminhos reacionais, como mostrado na Figura 4.6.

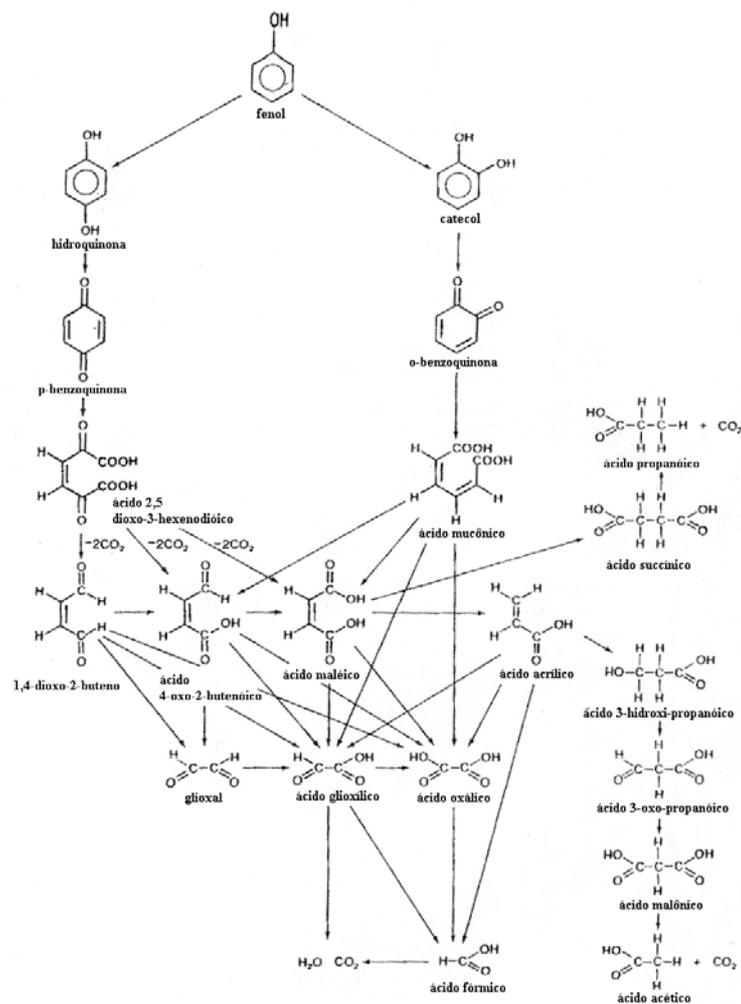


Figura 4.6. Mecanismo de degradação do fenol.(Fonte: Devlin, H. R.; Harris, I.J.,1984)

4.3.1 - Materiais

Nos experimentos realizados para identificação dos compostos intermediários formados na degradação do fenol foram utilizados os seguintes reagentes.

- Ácido acético (CH_3COOH);
- Metanol (CH_3OH);
- Hidróxido de sódio (NaOH , 10 M);
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4);
- Água mili-Q;
- Fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$);

4.3.2 - Método

Foi realizado um experimento de degradação fotoquímica de um efluente sintético contendo 1000 mgC/L de fenol em meio aquoso, utilizando 1 mM de Fe^{2+} e 300 mM de H_2O_2 , este último adicionado lentamente com o auxílio de uma bomba peristáltica. As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alto desempenho para identificar compostos intermediários formados ao longo da reação. A preparação das amostras para serem analisadas no HPLC consistiu, primeiramente em coletar amostras de 2 mL, em tempos reacionais diferentes, com o auxílio de uma seringa. As amostras foram ajustadas para pH igual 12 e, em seguida, filtrada, utilizando um filtro com membrana *millipore*, e diluída na razão 1:10. Foi coletado 50 μL de cada amostra com uma micro-seringa de vidro e adicionado com 450 μL de água mili-Q. Em seguida, o pH foi ajustado com H_2SO_4 . Estas amostras foram, então, injetadas no HPLC para a análise.

4.4 - Equipamentos de análise

4.4.1 - Espectroscopia de absorção

Os espectros de absorção das amostras coletadas durante os ensaios desejados foram obtidos por meio de um espectrofotômetro (Cary - 50 Probe, UV-Visible, Varian) conectado a um computador. Estes espectros são uma das ferramentas que permitem a identificação de substâncias contidas na amostra analisada.

4.4.2 - Carbono orgânico total

Amostras de 5 mL foram coletadas ao longo de cada ensaio experimental com o auxílio de uma seringa. Foram adicionados 2 mL de solução inibidora (uma mistura de KI, Na₂SO₃ e NaOH) a cada amostra das seringas para precipitação do sal de ferro e, em seguida, filtrado, utilizando um filtro com membrana *durapore* (0,22 µm) acoplado à seringa, para remoção do mesmo. Os filtrados obtidos foram analisados em um TOC 5000A da Shimadzu. Este equipamento de análise permite obter dados bastante precisos quanto ao carbono orgânico total (COT). Os resultados de degradação fotoquímica foram apresentados em termos de carbono orgânico dissolvido (COD), os quais correspondem às análises de COT dos filtrados das amostras.

4.4.3 - Cromatografia líquida de alto desempenho

As análises de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) foram realizadas em um cromatógrafo modelo LC-10 Vp, da Shimadzu. Foi utilizada uma coluna padrão de fase reversa, com comprimento de 15 cm e empacotada com C18µ Shim-pack. O sistema de detecção utilizado pelo HPLC foi um detector UV-VIS, sendo o fenol detectado em 270 nm. A fase móvel (com uma vazão de 1 cm³ min⁻¹) era constituída por uma solução aquosa contendo 0,2 % de ácido acético, denominada solução A, e uma solução de metanol, também contendo 0,2 % de ácido acético, sendo esta a solução B. Até os primeiros 6 minutos de análise, o efluente era constituído por 100 % da solução A. Neste momento, a solução B começava a ser adicionada à fase

móvel até atingir 80 % em 12 minutos, sendo esta proporção mantida até o final da análise.

4.5 - Planejamento experimental

Seguindo a metodologia do planejamento experimental, descrita por Barros Neto; Scarminio; Bruns (2002), foi elaborado um planejamento fatorial (2^2) ampliado (do tipo estrela) com o objetivo de investigar a influência da concentração de reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2) na degradação do fenol em meio aquoso, utilizado como efluente modelo. Com isto, foi possível obter uma região ótima destas variáveis a partir de uma superfície de resposta construída com base nos ajustes realizados para um modelo polinomial quadrático, cuja expressão geral, para duas variáveis, é:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad (33)$$

onde b_{ij} são os parâmetros do modelo, x_1 e x_2 os fatores (níveis) codificados das variáveis (-1.4, -1, 0, +1 e +1.4) [Fe^{2+}] e [H_2O_2], respectivamente, e os valores de y obtidos correspondem ao percentual de COD removido em 1 hora de experimento para cada ensaio experimental, para melhor visualização dos efeitos das variáveis. Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores da concentração de reagente para cada variável codificada e a Figura 4.7 mostra o esquema experimental do planejamento, perfazendo um total de 11 experimentos (com três repetições no ponto central), representados entre parênteses na figura. Os valores da concentração dos reagentes, ou seja, das variáveis do planejamento fatorial foram escolhidos com base em testes preliminares, estabelecendo como valores mínimos o limite de descarte do ferro e o valor estequiométrico do peróxido de hidrogênio para a reação de Fenton (Reação 13) e, como valores máximos, altas concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 , garantindo assim que o ponto ótimo esteja dentro desta região e que seja possível visualizar os efeitos das variáveis. Todos os

experimentos foram realizados partindo de 100 mgC/L de fenol e com 12 lâmpadas acionadas (480 W).

Tabela 4.1. Valores das variáveis codificadas.

x_i	-1,4	-1	0	1	1,4
$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	0,27	0,67	1,63	2,6	3
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	20	46,4	110	173,6	200

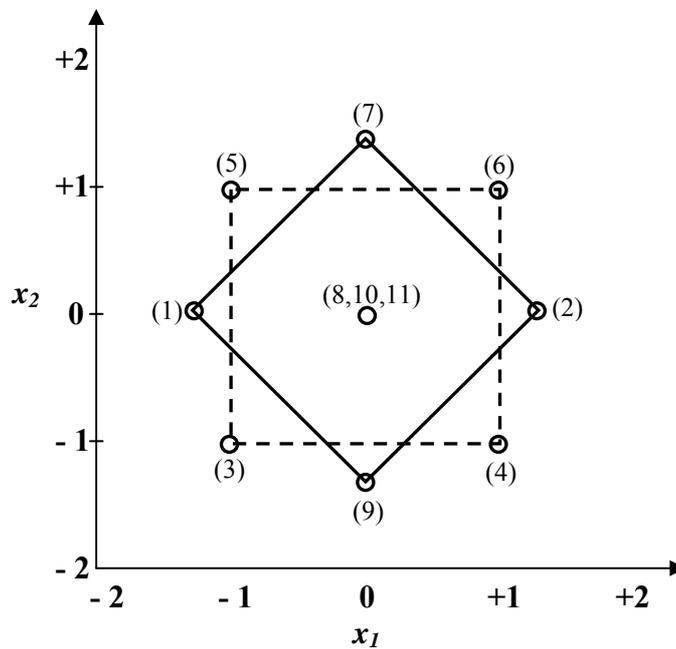


Figura 4.7. Planejamento em estrela para duas variáveis codificadas.

Os parâmetros do modelo b_{ij} foram determinados pelo método dos mínimos quadrados, utilizando o *software* *MATLAB 7.0*, a partir dos dados obtidos pelo planejamento experimental.

4.6 - Redes neurais artificiais

Para a modelagem matemática deste trabalho foi empregado o artifício das redes neurais artificiais, compilada em Fortran, desenvolvida pelo Laboratório de Simulação e Controle de Processo (LSCP) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). O aprendizado da rede neural artificial foi realizado a partir dos dados do planejamento experimental.

Foram escolhidas 3 variáveis de entrada:

- As concentrações dos dois reagentes de Fenton, $[Fe^{2+}]$ (x_1) e $[H_2O_2]$ (x_2);
- O tempo reacional (x_3 , tempo 't' em que a amostra é coletada durante o ensaio experimental);

A estrutura da RNA possui 3 neurônios de entrada, 1 *bias* e somente 1 neurônio na camada de saída, que corresponde à uma única variável de saída (y), o percentual de matéria orgânica (carbono orgânico total) degradada. O número de neurônios na camada oculta foi variado entre 2 e 8 neurônios. O tipo de rede usada por este programa é a *feedforward* (ou acíclica), ou seja, a saída de neurônio na i -ésima camada da rede não pode ser usada como entrada de nodos em camadas de índice menor ou igual a i . A estrutura desta rede é mostrada na Figura 4.8.

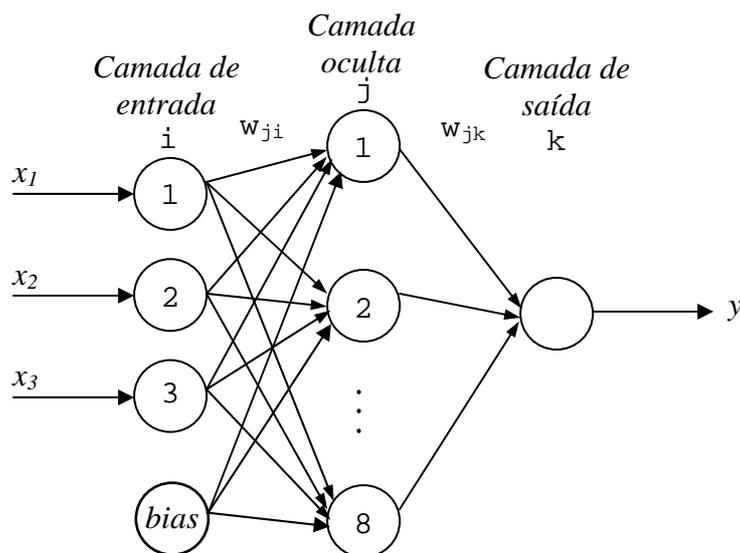


Figura 4.8. Estrutura da rede neural artificial utilizada.

CAPÍTULO 5:
RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. Resultados e discussões

5.1 – Testes preliminares

Os testes preliminares foram realizados com o intuito de testar o novo reator fotoquímico, além de verificar alguns efeitos relevantes ao processo (que poderiam vir a influenciar ou não os resultados) e, assim, definir as melhores condições operacionais para o reator multi-lâmpada.

5.1.1 – Comparação de processos oxidativos avançados

Com o intuito de verificar a eficiência do reator multi-lâmpadas quanto ao tipo de processo utilizado e, assim, estudar o reator quanto à sua aplicação e capacidade de degradação de efluentes contendo poluentes orgânicos, foram realizados experimentos de degradação de 100 mgC/L de fenol, em meio aquoso, usando 4 tipos diferentes de processos oxidativos avançado: foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), UV/ H_2O_2 e fotólise (UV), de acordo com as condições operacionais apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Condições operacionais para os ensaios comparativos dos tipos de processos

Processo	[H_2O_2] (mM)	[Fe^{2+}] (mM)	Potência das lâmpadas (W)
Foto-Fenton	100	1	400
Fenton	100	1	0
UV/ H_2O_2	100	0	400
Fotólise	0	0	400

Os resultados obtidos com estes experimentos estão apresentados na Tabela 5.2, em termos de carbono orgânico dissolvido (COD) para cada tipo de processo utilizado.

Tabela 5.2. Resultados dos experimentos da degradação do fenol em meio aquoso para cada tipo de processo.

Tempo (min)	COD (mgC/L)			
	Foto-Fenton	Fenton	UV/H ₂ O ₂	Fotólise
0	92,52	92,24	112,10	105,50
5	87,18	85,40	110,00	106,00
10	70,56	78,43	107,00	104,80
30	46,35	72,16	112,30	104,00
60	18,75	65,04	111,10	104,70
90	8,32	70,42	111,80	104,90
120	5,87	73,50	110,40	104,50
150	6,54	70,55	106,70	104,70

O diagrama da Figura 5.1 mostra a comparação destes 4 tipos de POA quanto à sua eficiência para degradar 100 mgC/L de fenol, em termos de percentual de COD removido (quantidade, em %, de carbono orgânico total dissolvido, conforme mostrado na Equação 34).

$$\text{Percentual de COD removido} = 100 - \left(\frac{COD_i}{COD_0} \times 100 \right) \quad (34)$$

onde COD_i refere-se ao resultado de cada amostra coletada durante todo o ensaio experimental (i = tempo em que cada amostra é coletada de 0 a 150 minutos) e COD_0 à amostra coletada no tempo 0 do ensaio experimental.

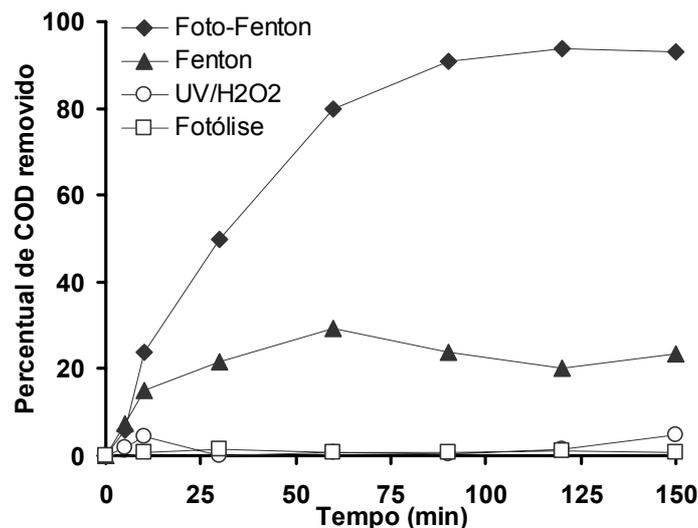


Figura 5.1. Comparação dos processos de Fenton, foto-Fenton, UV/H₂O₂ e fotólise na degradação do fenol em meio aquoso, em termos de percentual de COD removido.

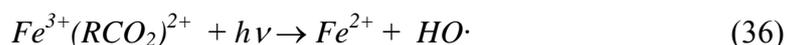
Na Figura 5.1, pode ser constatado que não houve degradação do fenol nos processos de fotólise e de UV/H₂O₂. Como citado por Zhao *et al.* (2004), os radicais hidroxila podem ser formados em soluções de H₂O₂ sob radiação UV, conforme a Equação 7. Entretanto, a degradação do fenol não ocorre, devido, provavelmente, à quantidade de radicais hidroxila formada ter sido muito pequena, não sendo suficiente para que houvesse alguma degradação do fenol. A formação de radicais hidroxila pode não ter acontecido também devido às lâmpadas de luz negra emitirem radiação (luz), em sua maioria, na região do UVA (próxima da região do visível, conforme mostrado no diagrama da Figura 4.5), não favorável à ocorrência desta reação. O que não ocorre com o processo de foto-Fenton, o qual faz uso da luz UV de comprimento de onda de até 580 nm, segundo Malato *et al.* (2002), dentro da faixa de emissão da lâmpada de luz negra.

Na Figura 5.1, pode ser observado ainda que, utilizando o reagente de Fenton (H₂O₂ e Fe²⁺) na ausência de luz, há uma taxa de degradação elevado nos primeiros minutos de reação, porém se aproximando de zero com o tempo, degradando apenas 24 % da concentração inicial de fenol na solução, em 150 minutos de reação. Walling & Weil (1974) descreveu que o H₂O₂ em meio ácido se decompõe na presença de íons Fe²⁺, que oxidam a Fe³⁺, levando à formação de radicais hidroxila, conforme apresentado na Reação 13. Contudo, segundo Maciel, Sant'anna & Dezotti (2004), os íons Fe³⁺ podem formar complexos orgânicos com os produtos de degradação (principalmente os ácidos orgânicos) presentes no meio, como mostrado na Reação 35.

Estes complexos Fe^{3+} formados podem ser responsáveis pela interrupção da mineralização do processo, uma vez que estes complexos são estáveis em condições não-irradiadas, impedindo a regeneração do Fe^{2+} .



No processo de foto-fenton, esta mesma reação ocorre, no entanto, de acordo com a Reação 36, a ação da radiação UV faz com que os íons Fe^{3+} sejam reduzidos novamente ao seu estado de oxidação inicial Fe^{2+} , assim como nas reações 18 e 19, gerando radicais hidroxila. Os íons Fe^{2+} reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila, e, dessa forma, favorecendo o aumento da taxa de degradação do fenol.



Essa interrupção da degradação de um composto aromático pelo processo de Fenton também foi verificado por Bossmann *et al.* (1998). Eles constataram a presença do ácido oxálico como principal produto formado, o qual forma um complexo altamente estável com o Fe^{3+} , o tris(oxalato)ferrato, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, impedindo a formação dos complexos do Fe^{3+} com a água (Reações 15 e 16) e, conseqüentemente, a regeneração do Fe^{3+} a Fe^{2+} . Na presença da luz, o processo de foto-Fenton, este complexo pode ser fotodegradado, conforme mostrado nas reações do ferrioxalato (reações 28 e 29).

5.1.2 – Efeito da intensidade da fonte da radiação luminosa

Para verificar o efeito da intensidade de radiação no sistema, foram realizados experimentos de degradação do fenol, utilizando o processo foto-Fenton, em meio aquoso sob as mesmas condições experimentais (concentração de reagentes), variando apenas a intensidade de radiação UV fornecida ao sistema, variação esta, concebida pelo acionamento de 0, 2, 3, 6, 10, 12 ou 14 lâmpadas (duas lâmpadas foram adicionadas ao sistema original), resultando nas respectivas potências nominais: 0W, 80W, 120W, 240W, 400, 480W e 560W. Os resultados em termos de COD (mgC/L) são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Resultados da degradação do fenol em meio aquoso de acordo com a quantidade de lâmpadas acionadas.

Tempo (min)	COD (mgC/L)						
	0 W	80 W	120 W	240 W	400 W	480 W	560 W
0	115,1	108,5	111,1	113,6	114,0	111,3	117,1
5	95,0	80,3	79,6	80,6	86,4	83,1	80,6
10	86,1	77,8	78,1	76,7	81,6	76,8	70,2
30	80,4	70,0	70,4	60,3	56,9	45,5	40,3
60	74,1	61,7	58,6	38,4	29,1	16,1	15,1
90	75,2	40,6	35,6	21,8	17,0	14,3	7,8
120	69,2	29,4	25,5	13,1	11,9	8,8	3,8
150	62,0	15,1	16,6	8,6	6,9	5,1	2,4

O diagrama da Figura 5.2a mostra os resultados obtidos da degradação do fenol em termos de COD (mgC/L) em função do tempo de reação (em minutos) para cada potência (W) utilizada (número de lâmpadas acionadas, indicado na Figura 5.2b), nas seguintes condições experimentais: $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$ e $[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC/L}$. Pode ser observado que com o aumento da potência das lâmpadas utilizadas no sistema há um aumento na taxa de degradação do teor de carbono orgânico dissolvido (COD), confirmando as expectativas e evidenciando o bom desempenho do reator para o estudo desta variável. O aumento da intensidade de luz facilita a redução das espécies Fe^{3+} para Fe^{2+} (Equação 14), aumentando, desta forma, a quantidade de radicais hidroxila gerada no processo e, conseqüentemente, o ataque destes radicais à matéria orgânica. Na mesma figura, pode ser observado que, durante os primeiros 10 minutos de reação, a taxa de degradação para todas as condições são bastante semelhantes, inclusive na ausência de radiação UV (reação de Fenton). Isto ocorre porque na primeira etapa da degradação prevalece a reação de Fenton (Equação 13), que independe da presença da luz. Somente após certo tempo de reação, a ação da luz na degradação do fenol pode ser observada.

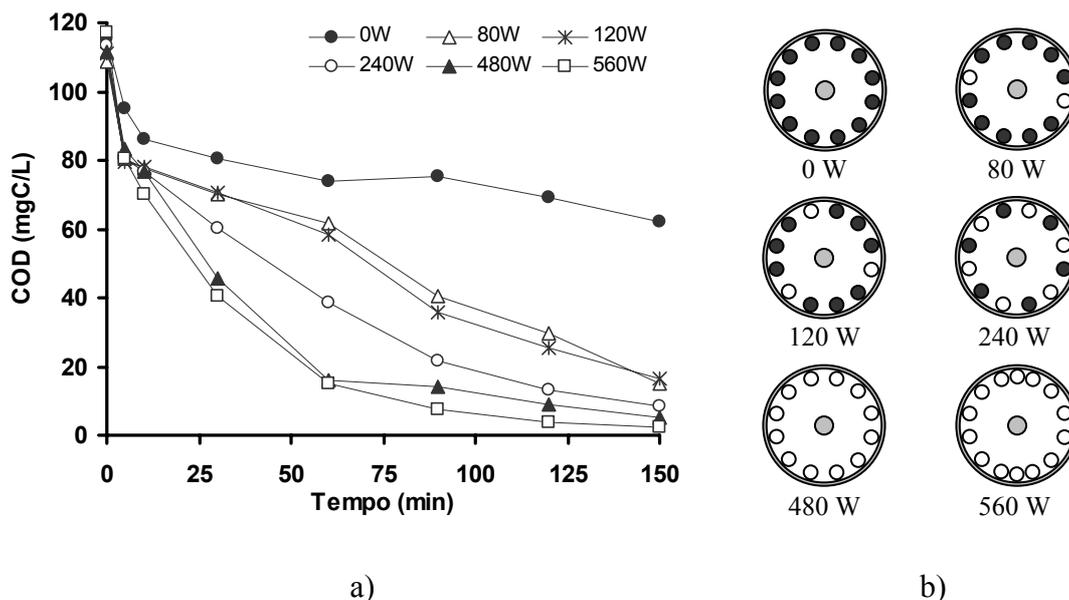


Figura 5.2. a) Efeito da intensidade de luz na degradação fotoquímica do fenol. Condições experimentais: $[Fe^{2+}] = 1 \text{ mM}$; $[H_2O_2] = 100 \text{ mM}$ e $[Fenol] = 100 \text{ mgC/L}$.

b) Distribuição geométrica das lâmpadas acionadas e não-acionadas no reator.

○: lâmpada acionada ●: lâmpada não-acionadas

Este efeito favorável da intensidade de luz no sistema pode ser melhor observado na Figura 5.3, a qual apresenta os resultados obtidos em termos de percentual de degradação do fenol para 60 minutos de reação (Equação 34) em função da potência das lâmpadas acionadas (em W). Foram acrescentadas ainda mais quatro lâmpadas (perfazendo um total de 16 lâmpadas ou 640W) em relação ao sistema original. Nesta mesma figura pode ser observado também, que com 480 W, o processo já começa a apresentar sinais de saturação, mantendo o percentual de degradação praticamente constante após 480 W. Os valores dos percentuais obtidos após uma hora de reação são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Resultados do percentual de COD removido em 1 hora de reação para cada potência das lâmpadas utilizadas.

Potência das lâmpadas acionadas (W)	0	80	120	200	240	400	480	560	640
Percentual de COD removido em 1 hora (%).	35,5	43,1	47,3	57,2	66,2	79,7	85,5	87,1	87,2

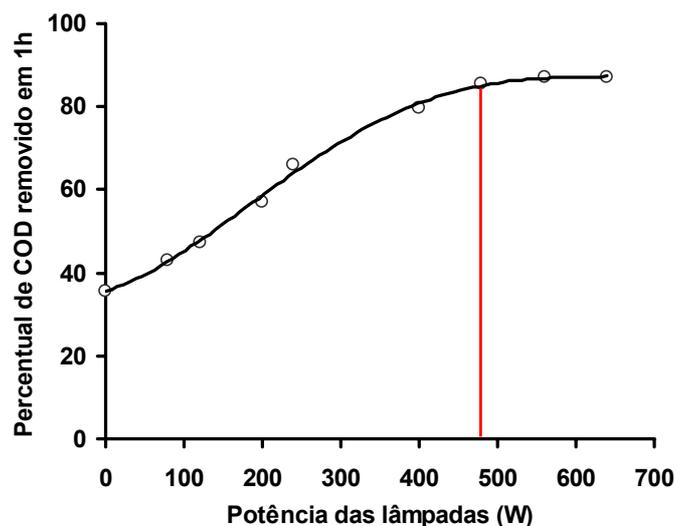


Figura 5.3. Percentual de COD removido em 1h de reação em função da potência das lâmpadas acionadas (W). ($R^2 = 0,997$)

Condições de operação: [fenol] = 100 mgC/L, $[Fe^{2+}] = 1$ mM, $[H_2O_2] = 100$ mM;

5.1.3 – Efeito do arranjo das lâmpadas no reator

A fim de verificar o efeito do arranjo das fontes de emissão de radiação UV sobre a degradação do fenol, foram realizados experimentos utilizando o mesmo número de lâmpadas, porém variando a disposição das mesmas dentro do reator. Para isso, foram realizados testes com apenas seis lâmpadas acionadas (240 W) distribuídas de duas formas no reator: simetricamente e assimetricamente, conforme a Figura 5.4b. As condições experimentais utilizadas em ambos os experimentos foram: $[Fe^{2+}] = 1$ mM; $[H_2O_2] = 100$ mM e [Fenol] = 100 mgC/L. Os resultados em termos de COD (mgC/L) são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Resultados da degradação do fenol em meio aquoso variando a disposição das lâmpadas no reator.

Tempo (min)	COD (mgC/L)	
	Simétrica	Assimétrica
0	114,9	113,6
5	79,0	80,6
10	75,6	76,7
30	58,3	60,3
60	37,5	38,4
90	24,1	21,8
120	9,1	13,1
150	7,0	8,6

Os resultados da utilização de 240 W de potência total das lâmpadas (6 lâmpadas acionadas), mostrados na Figura 5.4a, permitiram verificar que, nestas condições operacionais, a distribuição das lâmpadas dentro do reator não influenciou na taxa de degradação da carga orgânica. Em outras palavras, para o processo com as lâmpadas dispostas simetricamente e assimetricamente foram obtidos resultados muito semelhantes, provavelmente porque a parede interna espelhada do reator cilíndrico garante uma distribuição homogênea da luz UV no reator. Um campo de radiação uniforme é criado no reator e, conseqüentemente, uma mesma quantidade de luz (fótons) é incidida (e, assim, uma mesma quantidade de fótons é absorvida pelas espécies) independentemente da forma como as lâmpadas estão dispostas.

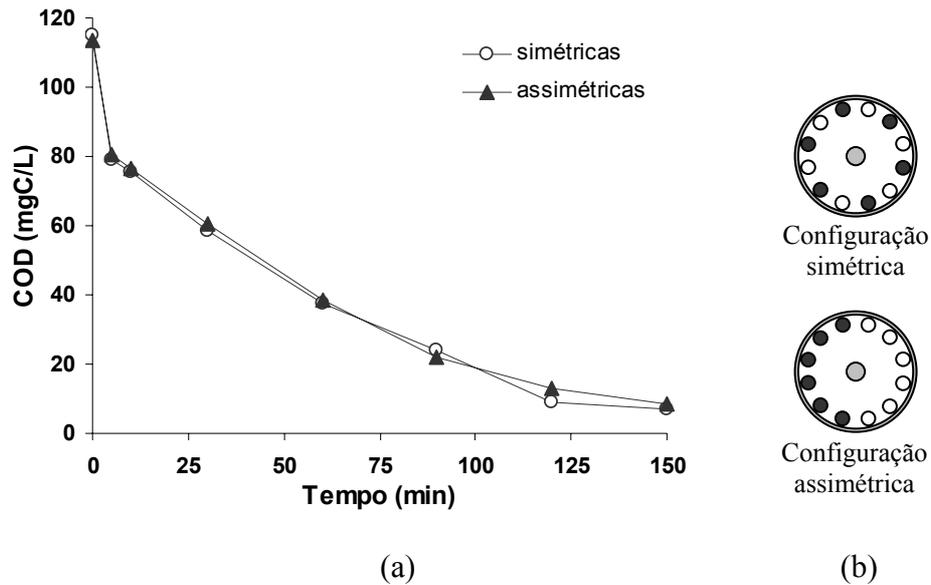


Figura 5.4. a) Comparação da forma de distribuição das lâmpadas acionadas no reator.

b) Distribuição geométrica das lâmpadas acionadas e não-acionadas no reator.

○: lâmpada acionada ●: lâmpada não-acionadas

5.2 – Actinometria

A actinometria foi realizada para o sistema do reator fotoquímico multi-lâmpadas com todas as lâmpadas acionadas, que consiste de um conjunto de 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra (SYLVANIA, *black light*, 40 W), e o tubo de borrossilicato.

Experimentalmente, foi determinado o número de íons Fe^{2+} formados (a partir da substância foto-sensível) $n_{\text{Fe}^{2+}}$ num intervalo de tempo t irradiado, a partir das análises do espectrofotômetro, mostrado na Figura 5.5.

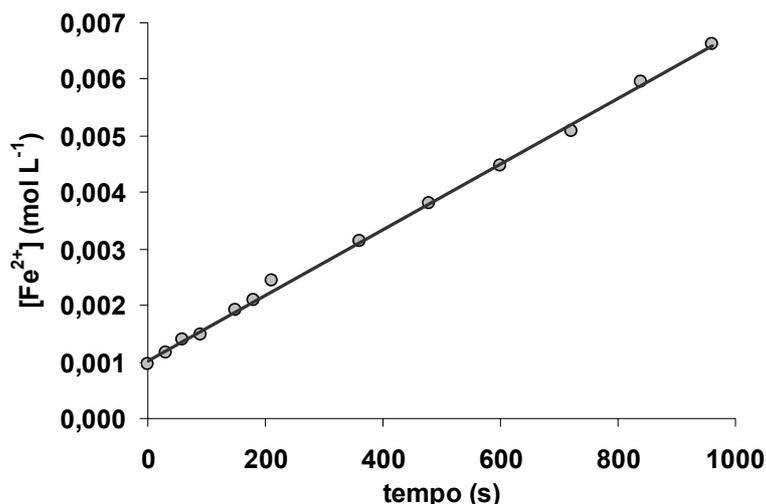


Figura 5.5. Progresso da formação da concentração de íons Fe^{2+} na solução da actinometria ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em função do tempo de irradiação. Equação da reta correlacionada: $y = 6 \cdot 10^{-6}x + 0,001$. Coeficiente de correlação linear: $R^2 = 0,9983$.

O número de íons Fe^{2+} formados $n_{\text{Fe}^{2+}}$ pôde ser determinado a partir da derivada da equação da reta correlacionada em função de t (as tangentes da curva de $[\text{Fe}^{2+}]$ em função do tempo) corrigido pelo volume da solução utilizada (3 L). Com isso, foi obtido $n_{\text{Fe}^{2+}}$ igual a $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Obteve-se, então, uma taxa de incidência de fótons P_0 de $9,06 \times 10^{18} \text{ fóton} \cdot \text{s}^{-1}$, (ou, dividindo pelo número de Avogadro, $P_0 = 1,5 \times 10^{-5} \text{ einstein} \cdot \text{s}^{-1}$) calculada a partir das equações 30 e 32, utilizando os valores da Tabela 5.6.

Na Figura 5.3, foi verificado que com 12 lâmpadas acionadas (480 W) já se atinge um percentual máximo de degradação do fenol, nas condições operacionais verificadas, e que acima disso o aumento da remoção COD é praticamente nulo até a região em que foi possível estudar. Pela actinometria, obteve-se uma taxa de incidência de fótons de $9,06 \times 10^{18} \text{ fóton} \cdot \text{s}^{-1}$ com as 12 lâmpadas acionadas. Pode-se presumir, portanto, que este seja um valor limite também para a taxa de incidência de fótons (ou, pelo menos, bem próximo dele), atingindo assim o limite máximo de absorção de fótons pelas espécies responsáveis pela formação dos radicais hidroxila.

Tabela 5.6. Valores utilizados para o cálculo da potência radiante incidente e da taxa de incidência de fótons.

λ (nm)	$S_{e,\lambda}$ (W/W)	$(1-10^{-A})$	$E(\lambda)$ (J-fóton ⁻¹)	Φ_λ	T_λ	B_1 (mol s ⁻¹ W ⁻¹)	B_2 (fóton·J ⁻¹)
300,0	1,14E-03	1	6,62E-19	1,2162	54	1,13E+17	9,25E+16
305,0	2,29E-03	1	6,51E-19	1,2163	65	2,77E+17	2,28E+17
310,0	5,14E-03	1	6,41E-19	1,2147	74	7,22E+17	5,94E+17
313,0	4,11E-03	1	6,35E-19	1,2125	81	6,37E+17	5,25E+17
315,0	1,00E-02	1	6,31E-19	1,2112	86	1,66E+18	1,37E+18
320,0	1,94E-02	1	6,21E-19	1,2105	91	3,43E+18	2,83E+18
325,0	3,40E-02	1	6,11E-19	1,2103	93	6,29E+18	5,20E+18
330,0	5,09E-02	1	6,02E-19	1,2102	95	9,74E+18	8,04E+18
335,0	6,91E-02	1	5,93E-19	1,2102	96	1,36E+19	1,13E+19
340,0	8,80E-02	1	5,84E-19	1,2099	97	1,77E+19	1,46E+19
345,0	1,01E-01	1	5,76E-19	1,2098	98	2,06E+19	1,70E+19
350,0	1,03E-01	1	5,68E-19	1,2096	98	2,16E+19	1,78E+19
355,0	9,63E-02	1	5,60E-19	1,2093	98	2,04E+19	1,69E+19
360,0	4,34E-02	1	5,52E-19	1,2091	98	9,36E+18	7,74E+18
362,5	4,29E-02	1	5,48E-19	1,2086	99	9,32E+18	7,71E+18
365,0	7,71E-02	1	5,44E-19	1,2077	99	1,69E+19	1,40E+19
370,0	5,54E-02	1	5,37E-19	1,2063	99	1,23E+19	1,02E+19
375,0	3,66E-02	1	5,30E-19	1,2045	99	8,24E+18	6,84E+18
380,0	2,34E-02	1	5,23E-19	1,2018	99	5,34E+18	4,45E+18
385,0	1,49E-02	1	5,16E-19	1,1988	100	3,43E+18	2,87E+18
390,0	9,14E-03	1	5,09E-19	1,1949	100	2,14E+18	1,79E+18
395,0	5,71E-03	1	5,03E-19	1,19	100	1,35E+18	1,13E+18
400,0	1,54E-02	1	4,97E-19	1,1825	100	3,67E+18	3,10E+18
405,0	1,43E-02	1	4,90E-19	1,174	100	3,42E+18	2,91E+18
410,0	1,71E-03	1	4,84E-19	1,1634	100	4,12E+17	3,54E+17
415,0	1,14E-03	1	4,79E-19	1,1507	100	2,76E+17	2,39E+17
420,0	1,14E-03	1	4,73E-19	1,1329	100	2,75E+17	2,42E+17
425,0	5,71E-04	1	4,67E-19	1,1148	100	1,37E+17	1,23E+17
430,0	3,66E-02	1	4,62E-19	1,0937	100	8,70E+18	7,95E+18
435,0	3,66E-02	1	4,57E-19	1,0694	100	8,56E+18	8,01E+18
440,0	0,00E+00	1	4,51E-19	1,0694	100	0,00E+00	0,00E+00
Σ						4,55E+19	3,80E+19

$$\text{Nota: } B1 = \frac{S_{e,\lambda} (1-10^{-A_\lambda}) \Phi_\lambda T_\lambda}{E_\lambda} \quad \text{e } B2 = \frac{S_{e,\lambda} T_\lambda}{E_\lambda}$$

5.3 – Identificação de compostos intermediários formados

Foi realizado um experimento de degradação fotoquímica do fenol para acompanhar sua degradação ao longo do tempo de reação, além de identificar os compostos intermediários formados. Para isso, partiu-se de uma solução de 1000 mgC/L de fenol, utilizando baixas concentrações de reagentes (1mM de Fe²⁺ e 300 mM de peróxido de hidrogênio, este, adicionado lentamente por meio de uma bomba

peristáltica a uma vazão de 0,168 L/h). As análises foram feitas em um HPLC onde foi possível revelar a formação e a degradação do catecol ($1,2 \text{ C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) e da hidroquinona ($1,4 \text{ C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), além do decaimento do fenol. Foram analisadas também amostras quanto ao carbono orgânico dissolvido (COD). Os resultados estão apresentados de forma normalizada, ou seja, a concentração da espécie dividido pela concentração inicial do fenol, em função do tempo de reação, conforme mostrado na Figura 5.6.

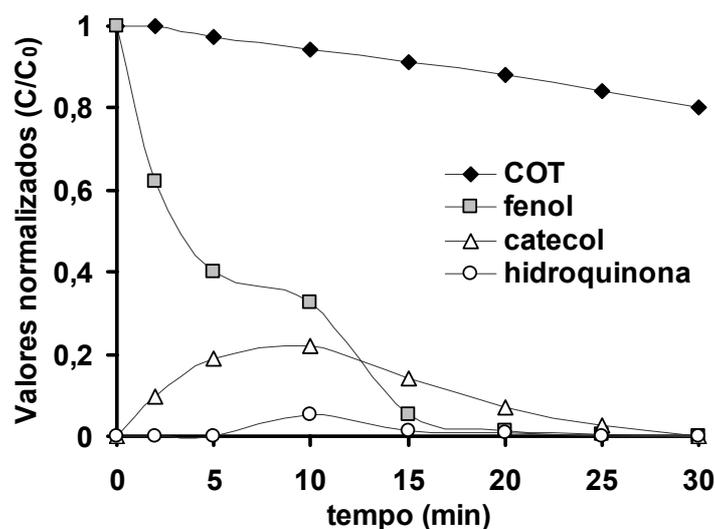


Figura 5.6. Degradação do fenol e formação de intermediários durante o processo.
Condições: $[\text{fenol}_{\text{inicial}}] = 1000 \text{ mgC/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; $P_{\text{lamp}} = 480 \text{ W}$.

A Figura 5.6 mostra que, apesar da concentração de compostos orgânicos dissolvidos no meio ainda ser alta, em 30 minutos de reação praticamente todo o fenol já fora degradado ou convertido em outros compostos orgânicos intermediários ou ácidos. Com a análise do HPLC foi possível detectar a formação do catecol e da hidroquinona, conforme indicados na mesma figura. Pode ser observado que a taxa de redução do fenol, inicialmente, é alta havendo ao mesmo tempo a formação do catecol. Quando a concentração de catecol formado está alta há uma redução da taxa de redução do fenol e, posteriormente, esta taxa é aumentada, seguindo da redução da concentração do catecol. Este comportamento foi estudado por Hamilton & Friedman (1963), os quais verificaram a taxa de reação do H_2O_2 na presença de íons férricos, catecol e hidroquinona. Eles mostraram que em baixas concentrações de catecol, o mesmo tem um efeito catalisador na taxa de reação do H_2O_2 , aumentando-a, contudo em altas

concentrações a taxa decresce. A dependência da concentração de catecol sugere que às altas concentrações de catecol, o mesmo pode se complexar com os íons férricos, formando complexos inativos, uma vez que a taxa de reação decresce. A redução sofrida desta taxa pode ser observada na Figura 5.6, entre o tempo reacional 5 e 10 minutos. Este mesmo efeito foi verificado com a hidroquinona. O aumento da taxa de reação do H_2O_2 , conseqüentemente, proporciona uma aumento na taxa de formação dos radicais hidroxila.

5.4 – Planejamento experimental

A Tabela 5.7 apresenta os resultados do planejamento experimental descrito na seção 4.4. Os resultados são mostrados em termos de percentual de COD removido, calculado de acordo com a Equação 34.

Tabela 5.7. Resultados do planejamento experimental para a degradação do fenol em meio aquoso, em termos de percentual de COD removido.

t (min)		0	5	10	30	60	90	120	150
cond. exp.		Percentual de COD removido (%)							
[Fe ²⁺]	[H ₂ O ₂]								
-1,41	0	0,0	15,8	18,1	33,2	54,8	73,7	85,4	89,5
+1,41	0	0,0	23,5	27,5	43,2	64,7	76,3	88,1	85,4
-1	-1	0,0	20,7	29,4	43,7	81,9	93,2	94,5	94,3
+1	-1	0,0	20,5	27,6	61,0	64,2	80,1	84,7	84,6
-1	+1	0,0	26,2	28,3	58,0	79,8	88,5	96,8	102,3
+1	+1	0,0	29,5	35,2	49,4	69,8	79,0	86,0	88,7
0	+1,41	0,0	22,9	32,5	54,5	80,8	89,6	88,9	91,5
0	0	0,0	26,5	34,0	55,7	77,8	87,1	90,7	92,8
0	-1,41	0,0	6,3	5,3	6,8	33,1	70,1	81,0	91,3
0	0	0,0	29,3	34,7	56,4	79,4	87,4	92,0	92,3
0	0	0,0	28,3	32,7	54,6	78,4	87,3	90,9	91,6

5.4.1 – Efeito da quantidade de íons ferrosos

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram o efeito da quantidade de íons ferrosos (Fe^{2+}) na degradação de 100 mgC/L de fenol em meio aquoso, em termos de percentual de COD removido em função do tempo reacional, a partir dos dados do planejamento experimental. Na Figura 5.7, foram comparados três ensaios em que o nível de peróxido de hidrogênio foi o mesmo (110 mM, correspondendo ao ponto central '0' do planejamento experimental), variando apenas a concentração de íons ferrosos (0,268 mM, 1,634 mM e 3 mM, equivalentes aos níveis codificados -1,4, 0 e + 1,4, respectivamente). Pode ser observado que com o aumento da concentração de íons ferrosos de 0,268 mM para 1,634 mM, há um aumento considerável na taxa de degradação do fenol. Entretanto, na mesma figura é mostrado que o aumento da concentrações de íons ferrosos de 1,634 mM para 3 mM diminuiu esta taxa de degradação. O mesmo ocorrendo quando se aumenta a concentração de 0,668mM para 2,6 mM (referente aos níveis codificados -1 e +1, respectivamente), conforme mostrado na Figura 5.8, com a concentração de peróxido de hidrogênio fixo a 173,64 mM (nível codificado +1). Isto acontece porque o aumento da concentração de íons ferrosos favorece a reação de oxi-redução, gerando mais radicais hidroxila. Contudo, este aumento da concentração de íons ferrosos favorece a degradação do fenol até atingir um ponto ótimo, depois, diminui, pois o acréscimo de íons ferrosos aumenta a opacidade da solução, dificultando a penetração da luz e, desta forma, prejudicando a regeneração do Fe^{2+} quando oxidado a Fe^{3+} e, conseqüentemente, a taxa de degradação, como mostrado por Bhatkhande *et al.* (2004). Este efeito pode ser observado na mesma Figura 5.7, quando a concentração de íons ferrosos é aumentada de 1,634 mM para 3 mM. Pode ser observado que aos 60 minutos de reação o COD removido aumentou de 54,8 % para 78,4 % e decaiu para 64,7 %, respectivamente, para as concentrações de íons ferrosos 0,238, 1,634 e 3 mM.

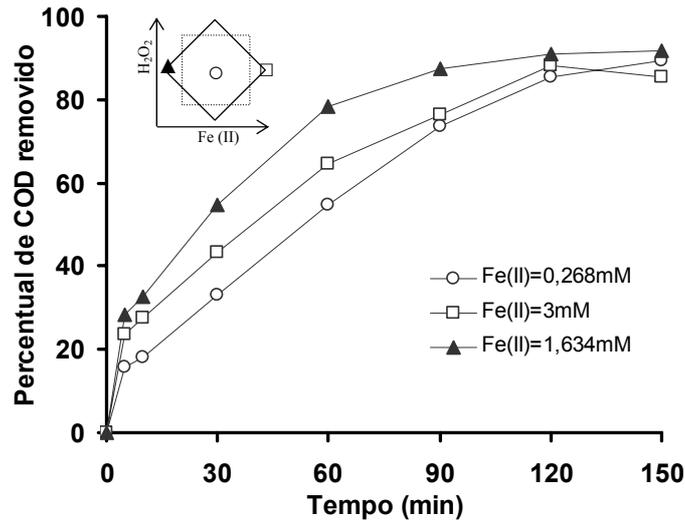


Figura 5.7. Efeito da quantidade de íons ferrosos na degradação do fenol.
Condições experimentais: fenol = 100 mgC/L, H₂O₂ = 110 mM.

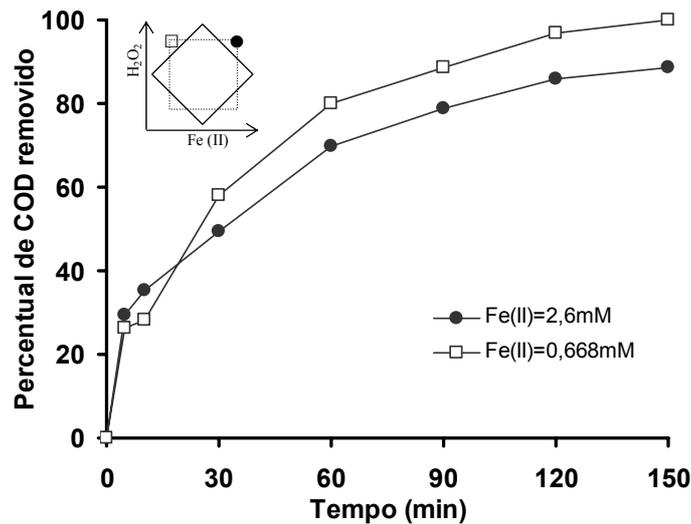


Figura 5.8. Efeito da quantidade de íons ferrosos na degradação do fenol.
Condições experimentais: fenol = 100 mgC/L, H₂O₂ = 173,64 mM.

5.4.2 – Efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio

As Figuras 5.9 e 5.10 mostram a influência do peróxido de hidrogênio na degradação do fenol, nas quais são apresentados gráficos da quantidade de COD removido (em %) pelo tempo de reação, a partir dos dados da metodologia do planejamento experimental. Na Figura 5.9, foram utilizadas as condições do

planejamento experimental para uma mesma concentração de íons ferrosos (1,634 mM, referente ao ponto central '0' do planejamento experimental), variando apenas a concentração de peróxido de hidrogênio em 20 mM, 110 mM e 200 mM, correspondendo aos níveis codificados -1,4, 0 e +1,4 do planejamento experimental, respectivamente. Nesta figura, pode-se notar que há um aumento bastante significativo na taxa de degradação do fenol com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio de 20 mM para 110 mM. Este comportamento pode ser observado também na Figura 5.10, aumentando a concentração de peróxido de hidrogênio de 46,36 mM para 173,64 mM (níveis codificados -1 e +1, respectivamente), mantendo a concentração de íons ferrosos a 2,6 mM (nível codificado +1), no qual foi obtido um aumento no percentual de COD removido em 1 hora de reação de 64,2 % para 79,4 %, respectivamente. Este efeito ocorre devido ao peróxido de hidrogênio ser a principal fonte geradora de radicais hidroxila no processo foto-Fenton, e com o aumento de sua concentração há um aumento de radicais hidroxila formados, aumentando, conseqüentemente, o ataque destes radicais às moléculas orgânicas. Segundo Rivas *et al.* (2001), o peróxido de hidrogênio, na maioria dos casos, é o reagente limitante, uma vez que o Fe^{2+} pode ser regenerado pela ação da luz (Equação 14) durante o processo, atuando, desta forma, como catalisador no mecanismo de reação, enquanto que o peróxido de hidrogênio precisa ser constantemente adicionado no processo para que haja formação de radicais hidroxila. Na Figura 5.9, ainda pode ser observado que o acréscimo de peróxido de hidrogênio de 110 mM para 200 mM não causou alteração na taxa de degradação do fenol. Em 1 hora de reação obteve-se 78,4 % de COD removido para 110 mM de peróxido de hidrogênio e 80,8 % para 200 mM. Esta estabilidade da degradação é devido ao peróxido de hidrogênio encontrar-se em excesso no processo para estas condições experimentais (concentrações de fenol e íons ferrosos), não havendo formação adicionais de radicais hidroxila, atingindo, portanto, um limite máximo de degradação. Este mesmo comportamento foi constatado por outros autores (Lin e Lo, 1997; Ghaly *et al.*, 2001; Derbalh, Nakatani & Sakugawa, 2004).

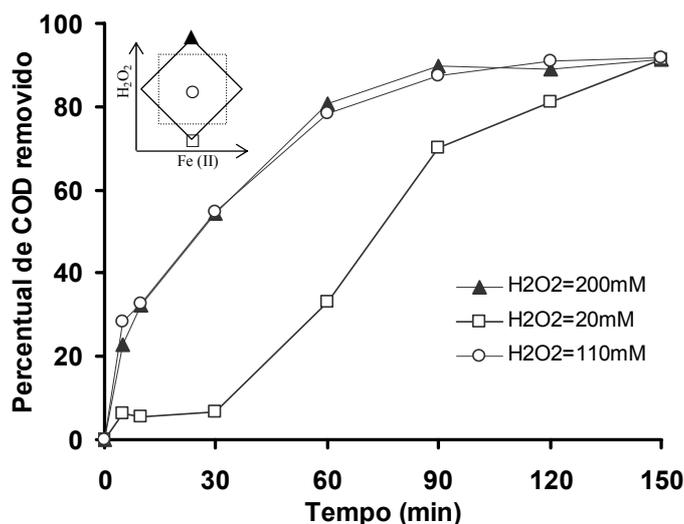


Figura 5.9. Efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio na degradação do fenol.

Condições: fenol = 100mgC/L, Fe(II) = 1,634mM;

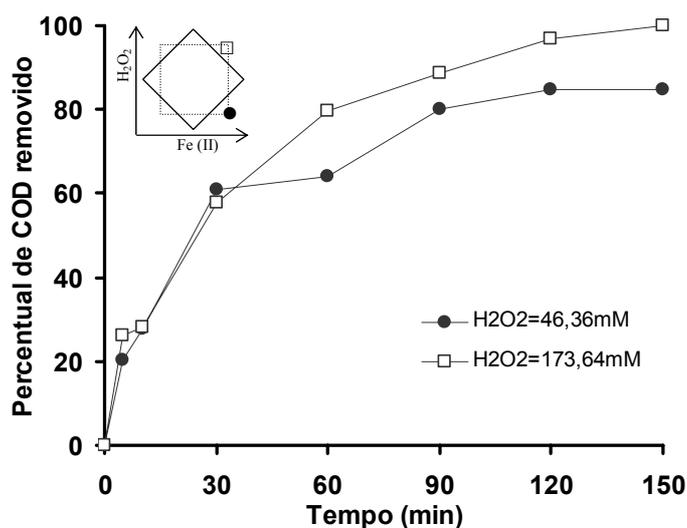
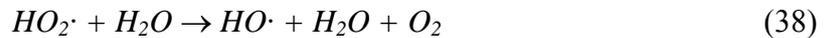


Figura 5.10. Efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio na degradação do fenol.

Condições: fenol = 100mgC/L, Fe(II) = 2,6mM.

Pode-se verificar nestas figuras que o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio contribui para o aumento na eficiência do processo. Entretanto, segundo Cisneros, Espinoza & Litter (2002) e Zhao *et al.* (2004), o excesso de H_2O_2 , conseqüentemente um aumento de radicais hidroxila, pode acontecer um efeito adverso, pois ocorrem reações competitivas entre os $HO\cdot$, os próprios reagentes e os intermediários e produtos formados, conforme as equações 37-41. Com isso, parte dos

radicais hidroxila poderia ser consumido antes de oxidar o fenol, levando a um desperdício do oxidante, o que elevaria o custo do processo de fotodegradação.



Nas reações 37, 40 e 41, os radicais $HO\cdot$ são consumidos, diminuindo a probabilidade de oxidação do substrato. Os radicais $HO_2\cdot$ formados na Reação 37 não representam uma atuação importante no processo de oxidação, pois o mesmo tem uma reatividade bastante baixa quando comparados aos radicais $HO\cdot$, como citado por Nadtochenko e Kiwi (1998)

5.4.3 - Determinação das condições ótimas de operação

A Tabela 5.8 mostra os níveis codificados das variáveis, utilizadas para determinação dos parâmetros dos modelo quadrático, as quais são: concentração de Fe^{2+} (x_1) e concentração de H_2O_2 (x_2), referentes ao planejamento em estrela da Figura 4.7 e os valores de y_i , correspondentes ao percentual de COD removido em 1 hora de experimento para cada ensaio experimental.

Tabela 5.8. Valores das variáveis codificadas para o planejamento em estrela,.

y	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	x_1^2	x_2^2
54,8	1	-1,41	0	0	1,99	0
64,7	1	1,41	0	0	1,99	0
81,9	1	-1	-1	1	1	1
64,2	1	1	-1	-1	1	1
79,8	1	-1	1	-1	1	1
69,8	1	1	1	1	1	1
80,8	1	0	1,41	0	0	1,99
77,8	1	0	0	0	0	0
33,1	1	0	-1,41	0	0	1,99
79,4	1	0	0	0	0	0
78,4	1	0	0	0	0	0

A partir dos dados da Tabela 5.8 é possível determinar os parâmetros b_{ij} do modelo quadrático (Equação 33), por meio da equação:

$$Y = X \cdot b \quad (42)$$

onde, X é uma matriz formada pelas variáveis codificadas (x_1 , x_2 , $x_1 \cdot x_2$, x_1^2 e x_2^2) e b_0 do modelo quadrático e Y é uma matriz formada pelos valores de y_i . Como X não é uma matriz quadrada, portanto, não inversível, os parâmetros da matriz b são determinados utilizando a matriz pseudo-inversa de X , $(X^T X)^{-1} X^T$, pela Equação 43.

$$b = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (43)$$

O resultado do modelo quadrático obtido é mostrado na equação a seguir.

$$y = 78,517 - 1,7205x_1 + 8,8573x_2 + 1,8909x_1x_2 - 5,4893x_1^2 - 6,883x_2^2 \quad (44)$$

A Figura 5.11 mostra a superfície de resposta e a Figura 12 as curvas de níveis correspondentes ao modelo ajustado (Equação 44), gerado pelo *software* MATLAB 7.0.

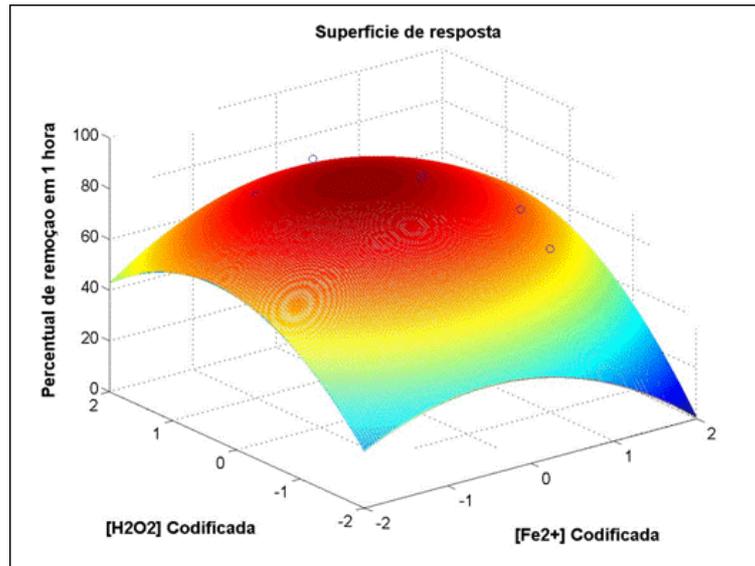


Figura 5.11. Superfície de resposta criada a partir do modelo quadrático.

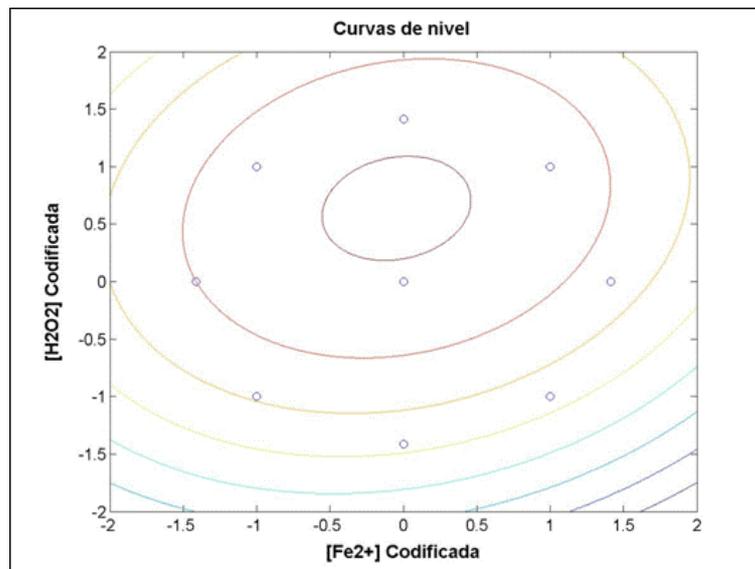


Figura 5.12. Curvas de níveis descritas pelo modelo quadrático.

Na Figura 5.11, pode ser observado bem claramente os efeitos da concentração de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio na degradação do fenol, conforme citados nos itens 5.4.1 e 5.4.2.

A partir da Figura 5.12 ou derivando a equação do modelo (Equação 44) em função das variáveis codificadas, podem-se obter as condições ótimas de operação (percentual de degradação máximo) para as variáveis codificadas x_1 e x_2 , as quais foram: $x_1 = -0,047 \Rightarrow [Fe^{2+}] = 1,6 \text{ mM}$; e $x_2 = 0,637 \Rightarrow [H_2O_2] = 150,5 \text{ mM}$. Com esses valores é possível obter um percentual de remoção de 81,38 % de remoção do COT inicial, em 1 hora de reação.

Para verificar a consistência do valor ótimo obtido pelo modelo polinomial foi realizado um experimento nestas mesmas condições. Neste experimento foi obtido um percentual de remoção de COD de 81,1 % aos 60 minutos de reação, confirmando o bom desempenho do modelo polinomial para região estudada.

Apesar da superfície de resposta ser uma ótima ferramenta para se estudar o comportamento das variáveis além da obtenção da região das condições operacionais ótimas, não se pode afirmar o mesmo para o uso do modelo como um instrumento seguro de modelagem do processo em pesquisa. O modelo consiste de um ajuste polinomial de segunda ordem, o que não prevê as possíveis não-linearidades que o sistema pode apresentar dentro da própria região estudada. Isto pode ser verificado também nos desvios percentuais dos dados calculados pelo modelo em relação aos dados experimentais, os quais se apresentaram bastante significados em certas condições operacionais, como pode ser observado na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Comparação dos valores calculados pelo modelo polinomial com os valores obtidos experimentalmente aos 60 minutos de reação.

Condição Exper.		Dados calc.	Dados Exper.	Desvio
x_1	x_2	(%COD _{removido})	(%COD _{removido})	(%)
-1,4	0	69,97	54,81	27,67
1,4	0	65,11	64,69	0,64
-1	-1	60,90	81,90	25,64
1	-1	53,68	64,24	16,45
-1	1	74,83	79,84	6,28
1	1	75,17	69,75	7,77
0	1,4	77,28	80,79	4,35
0	0	78,52	77,77	0,97
0	-1,4	52,23	33,13	57,63
0	0	78,52	79,35	1,05
0	0	78,52	78,43	0,11

5.5 – Rede neural artificial

Os resultados da rede neural artificial foram gerados a partir dos dados de entrada, os quais consistem de um conjunto de 99 dados experimentais (referente a todos os dados obtidos pelo planejamento experimental apresentados na Tabela 5.7), distribuídos para os dados de entrada do aprendizado (80 dados) e do teste (19 dados) da RNA. Foram utilizadas como variáveis de entrada a concentração de íons Fe^{2+} , a concentração de peróxido de hidrogênio e o tempo reacional, e o percentual de carbono orgânico dissolvido (COD) removido como sendo a variável de saída.

5.5.1 – Teste de consistência dos dados gerados pela RNA

Para verificar a consistência dos resultados obtidos (a variável de saída) pela rede neural artificial, foram gerados gráficos a partir dos dados calculados apresentados em função dos resultados experimentais, para o conjunto de dados do aprendizado e do teste (utilizando 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 neurônios na camada oculta). A partir destes gráficos pode-se obter, com um ajuste linear, o fator de correlação de linear para cada configuração da RNA testada.

As figuras de 5.13 a 5.16 mostram a comparação entre os valores calculados pela RNA e os dados obtidos experimentalmente, variando apenas o número de neurônios na camada oculta (2, 4, 6 e 8, respectivamente). No diagrama da Figura 5.13, pode-se verificar uma grande dispersão dos dados amostrados, indicando que o uso de apenas 2 neurônios na camada oculta não representa bem o comportamento do sistema. O diagrama da Figura 5.14 (uso de 4 neurônios na camada oculta) revela uma ligeira dispersão dos dados quando comparado com os diagramas das figuras 5.15 e 5.16 (uso de 6 e 8 neurônios na camada oculta, respectivamente), os quais apresentaram um bom alinhamento dos dados à linha do ajuste linear.

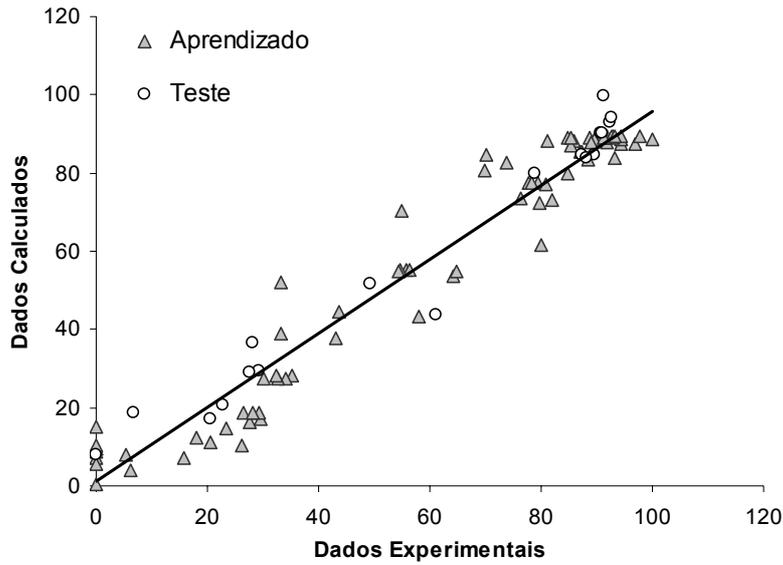


Figura 5.13. Comparação entre os valores da variável de saída calculados pela RNA e os experimentais para 2 neurônios na camada oculta. $R^2 = 0,950$.

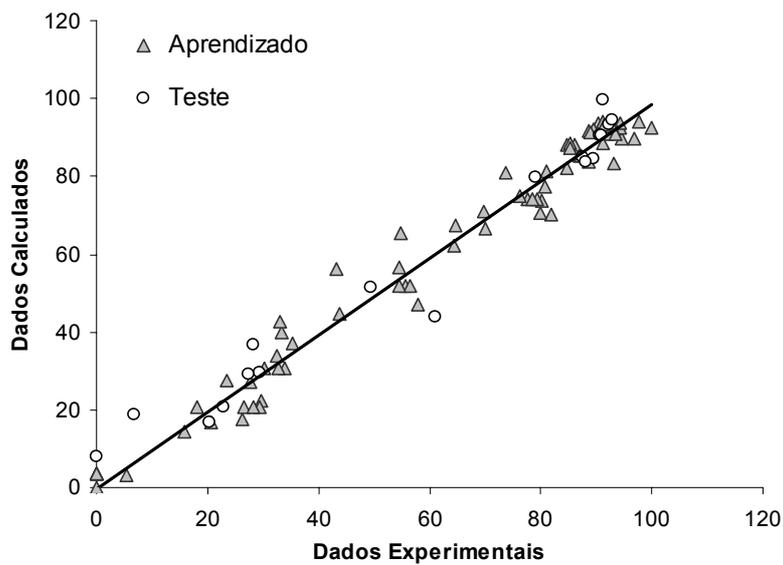


Figura 5.14. Comparação entre os valores da variável de saída calculados pela RNA e os experimentais para 4 neurônios na camada oculta. $R^2 = 0,980$.

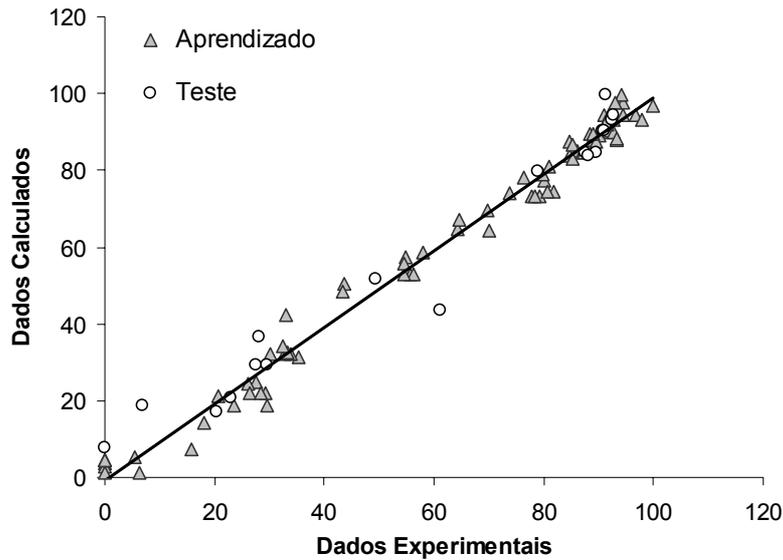


Figura 5.15. Comparação entre os valores da variável de saída calculados pela RNA e os experimentais para 6 neurônios na camada oculta. $R^2 = 0,988$.

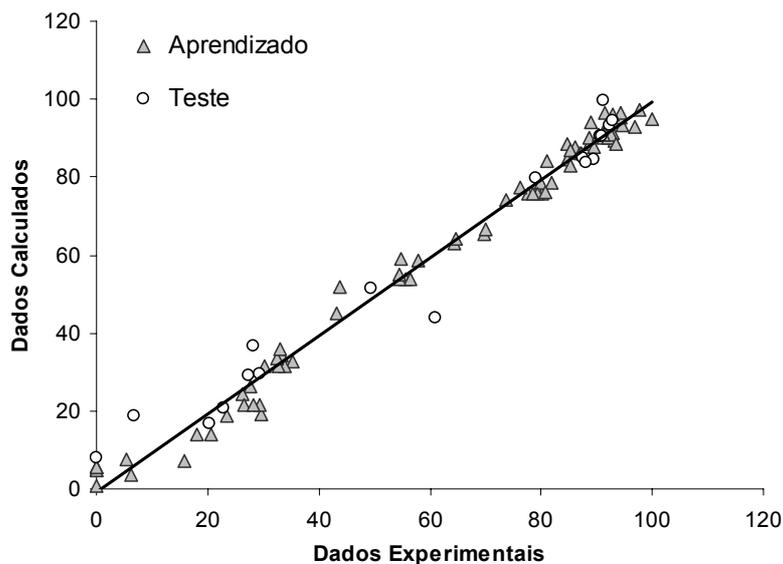


Figura 5.16. Comparação entre os valores da variável de saída calculados pela RNA e os experimentais para 8 neurônios na camada oculta. $R^2 = 0,990$.

A Tabela 5.10 mostra os valores do coeficiente de correlação linear dos dados calculados pelo aprendizado para cada configuração da RNA. Pode-se observar que a partir do uso de 5 neurônios na camada oculta (exceto para o uso de 7 neurônios, que apresentou um índice de correlação linear baixo em comparação com os outros resultados obtidos) o modelo já apresenta um bom ajuste dos dados calculados. Os

melhores ajustes (correlação linear) foram obtidas com o uso de 5 ($R^2 = 0,989$), 6 ($R^2 = 0,988$) e 8 ($R^2 = 0,990$) neurônios na camada oculta.

Tabela 5.10. Valores do coeficiente de correlação linear para cada configuração da RNA (número de neurônios na camada oculta usado)

Nº de neurônios	2	3	4	5	6	7	8
R^2	0,950	0,970	0,980	0,989	0,988	0,971	0,990

Para verificar mais claramente a dispersão dos dados, foram gerados gráficos com os valores dos desvios (resíduos) obtidos entre os dados experimentais e os calculados pela RNA (%COD removido exp. – %COT removido calc.) em função dos dados experimentais (%COD removido exp.), distribuídos em torno do eixo das abscissas, para 5, 6, e 8 neurônios na camada oculta (Figuras 5.17 a 5.19, respectivamente). Pôde-se verificar a partir destes gráficos que os dados não apresentaram tendências de dispersões em relação ao eixo x (ponto zero), e, portanto, que o modelo das redes neurais artificiais representam de forma satisfatória o comportamento do sistema dentro do domínio estudado.

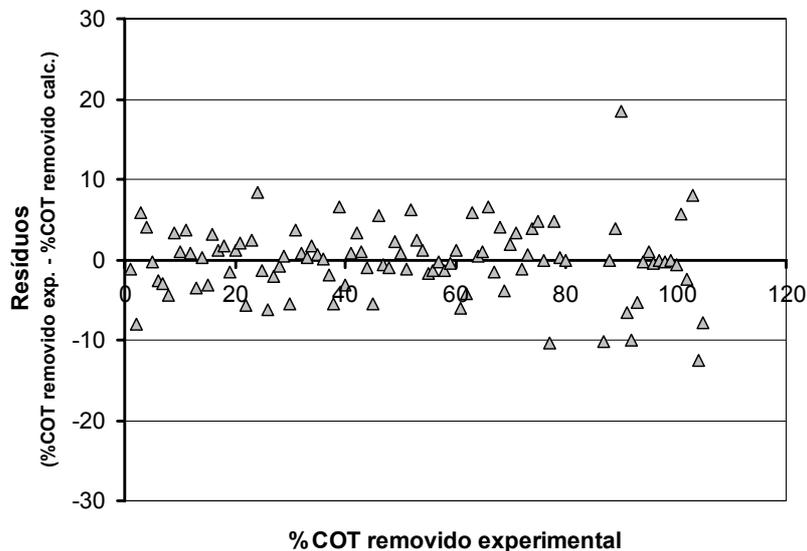


Figura 5.17. Desvios (resíduos) obtidos entre os dados experimentais e os calculados em função dos dados experimentais, para o conjunto de dados do aprendizado e do teste da RNA, utilizando 5 neurônios na camada oculta.

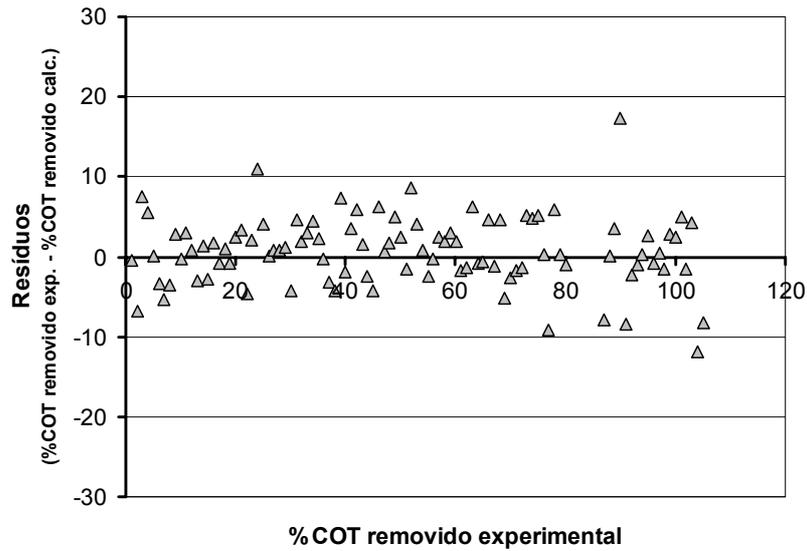


Figura 5.18. Desvios (resíduos) obtidos entre os dados experimentais e os calculados em função dos dados experimentais, para o conjunto de dados do aprendizado e do teste da RNA, utilizando 6 neurônios na camada oculta.

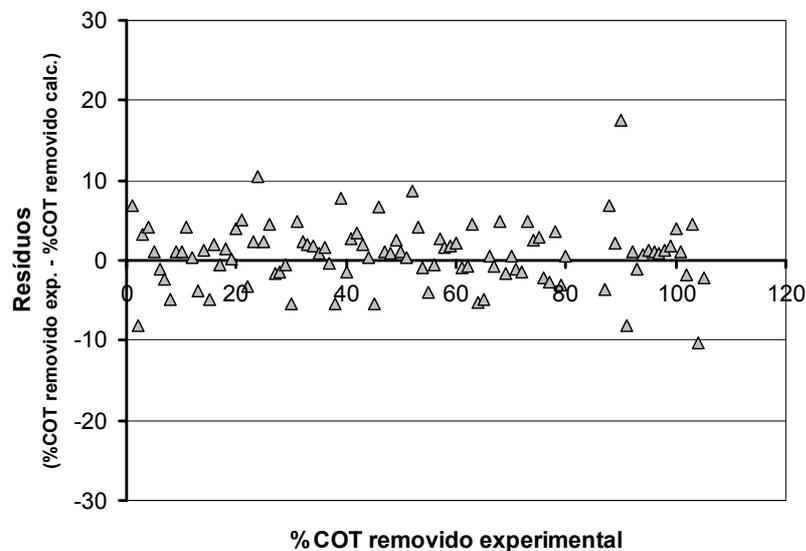


Figura 5.19. Desvios (resíduos) obtidos entre os dados experimentais e os calculados em função dos dados experimentais, para o conjunto de dados do aprendizado e do teste da RNA, utilizando 8 neurônios na camada oculta.

A verificação da consistência da RNA através dos ajustes lineares dos dados calculados em função dos dados experimentais são eficientes para se destacar uma configuração da RNA incoerente. Contudo, os mesmos não são garantia de que a RNA

representará bem o sistema quando esta for submetida à simulação. Para uma RNA com poucos dados de entrada, o uso de muitos neurônios na camada oculta pode não ser adequado, pois haverá um número muito elevado de parâmetros (pesos), podendo chegar a valores muito próximo do número de variáveis (dados de entrada da RNA), tornando o modelo inadequado. Quando se precisa de uma resposta muito rápida, o uso de muitos neurônios também pode não ser adequado. Pois o aumento do número de neurônios, aumenta também o número de parâmetros da RNA e, conseqüentemente, a quantidade de cálculos que o programa de simulação será submetido e o tempo de resposta.

Como o uso de 5, 6 e 8 neurônios na camada oculta da RNA apresentaram um bom ajuste e, assim como, próximos entre si, optou-se por verificar os resultados calculados pela RNA apenas para o uso de 5 e 6 neurônios, conforme mostrado no item a seguir, uma vez que em ambos são gerados menos parâmetros do que com 8 neurônios.

5.5.2 – Verificação dos resultados calculados pela RNA

Para verificar a autenticidade dos resultados calculados pela RNA (variável de saída), foram feitas comparações entre os resultados obtidos por 2 configurações utilizadas pela RNA (5 e 6 neurônios na camada oculta) e os obtidos experimentalmente (em termos de percentual de COD removido) em função do tempo reacional, mostradas nas figuras 5.20-5.24. A partir destas figuras, pôde ser observado que os dados obtidos com as 2 configurações utilizadas rede neural artificial representaram bem o comportamento real do processo em questão, apresentando uma dispersão dos pontos calculados pela RNA em relação aos experimentais bem baixa. Somente em algumas condições experimentais, como na Figura 5.20, o uso de 5 neurônios na camada oculta apresentou os pontos um pouco mais dispersos do que os demais, e na Figura 5.24, apresentando um desvio padrão médio dos dados 2.77 e 2.92, para o uso de 5 e 6 neurônios, respectivamente.

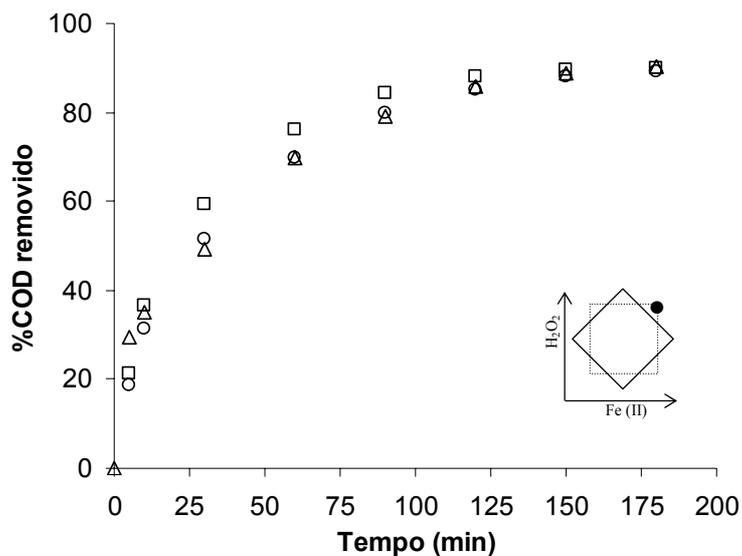


Figura 5.20. Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os calculados pela RNA para 5 e 6 neurônios na camada oculta. Cond. Exp.: $[H_2O_2] = 173,64mM$, $[Fe^{2+}] = 2,6mM$;
 Δ : Dados experimentais; \square : Dados calc. para 5 neurônios; \circ : Dados calc. para 6 neurônios.
 Desvio padrão médio: 2,88 para 5N e 1,81 para 6N

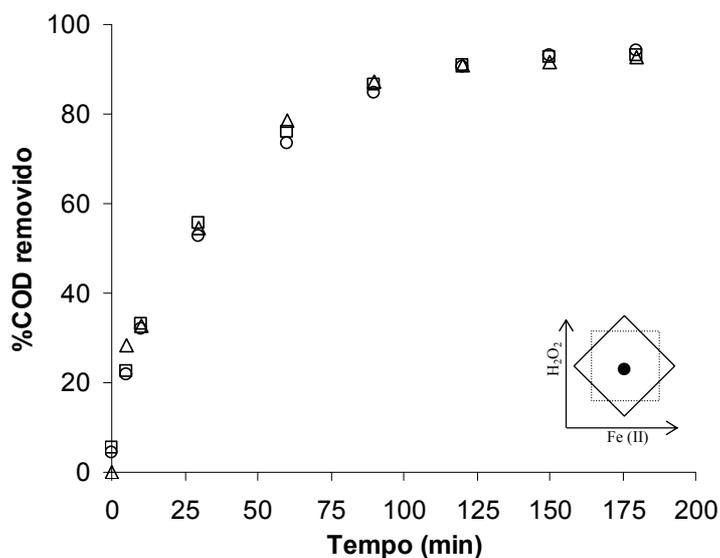


Figura 5.21. Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os calculados pela RNA para 5 e 6 neurônios na camada oculta. Cond. Exp.: $[H_2O_2] = 110mM$, $[Fe^{2+}] = 1,634mM$;
 Δ : Dados experimentais; \square : Dados calc. para 5 neurônios; \circ : Dados calc. para 6 neurônios.
 Desvio padrão médio: 1,35 para 5N e 1,89 para 6N

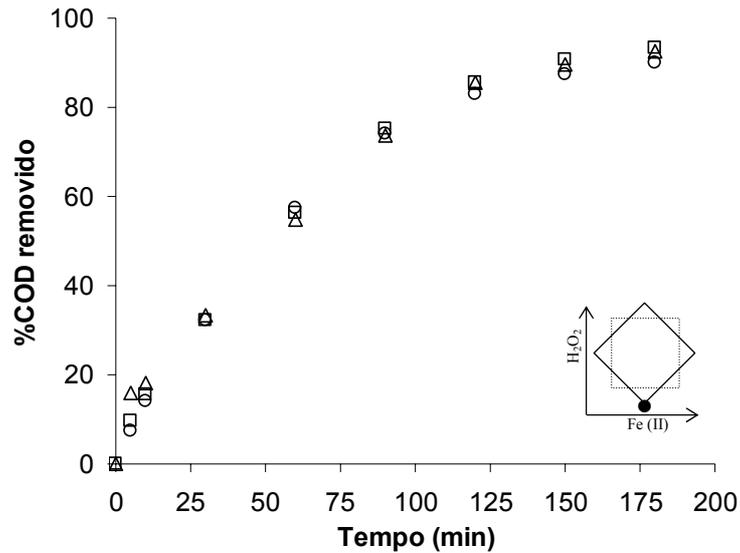


Figura 5.22. Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os calculados pela RNA para 5 e 6 neurônios na camada oculta. Cond. Exp.: $[H_2O_2] = 110mM$, $[Fe^{2+}] = 0,268mM$; Δ : Dados experimentais; \square : Dados calc. para 5 neurônios; \circ : Dados calc. para 6 neurônios. Desvio padrão médio: 1,18 para 5N e 2,06 para 6N

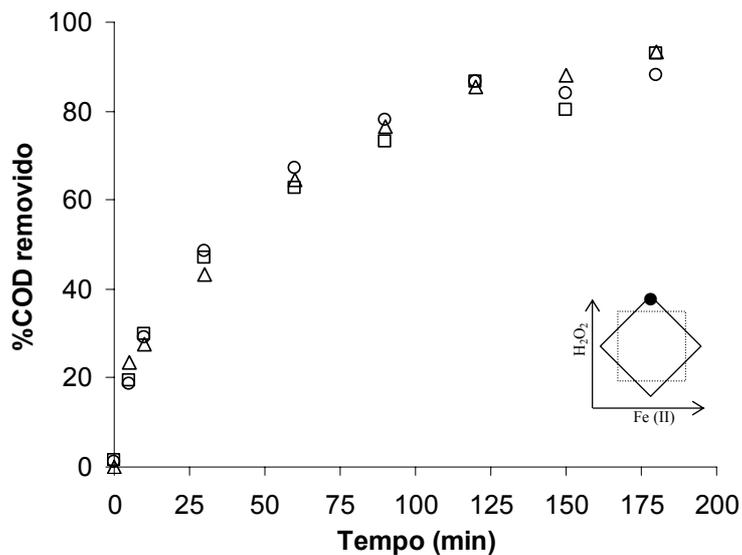


Figura 5.23. Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os calculados pela RNA para 5 e 6 neurônios na camada oculta. Cond. Exp.: $[H_2O_2] = 110mM$, $[Fe^{2+}] = 3mM$; Δ : Dados experimentais; \square : Dados calc. para 5 neurônios; \circ : Dados calc. para 6 neurônios. Desvio padrão médio: 2,09 para 5N e 2,18 para 6N

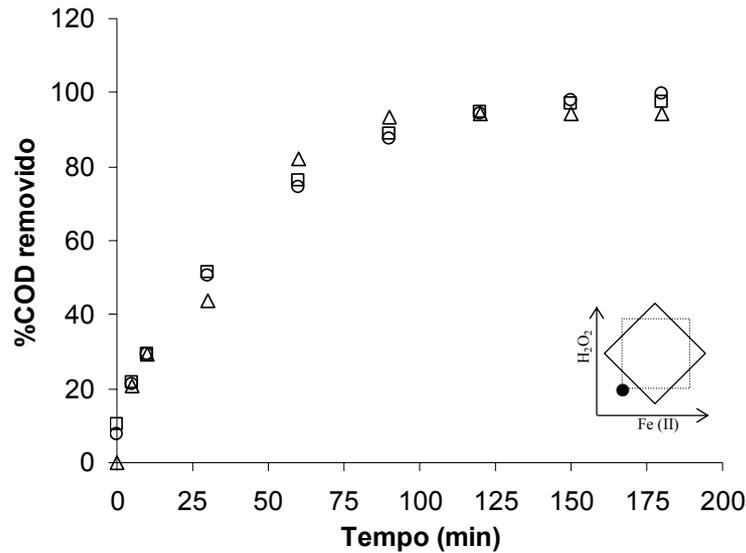


Figura 5.24. Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os calculados pela RNA para 5 e 6 neurônios na camada oculta. Cond.Exp.: $[H_2O_2] = 46,36mM$, $[Fe^{2+}] = 0,668mM$
 Δ : Dados experimentais; \square : Dados calc. para 5 neurônios; \circ : Dados calc. para 6 neurônios.
 Desvio padrão médio: 2,77 para 5N e 2,92 para 6N

5.5.3 – Simulação da RNA

Para a simulação do modelo da RNA foi utilizado um programa computacional desenvolvido pelo Laboratório de Simulação e Controle de Processo (LSCP) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), usando os parâmetros (pesos) gerados pelos processos de aprendizado e teste da RNA para 6 neurônios na camada oculta.

Na Tabela 5.11 estão apresentados os parâmetros da camada oculta e na Tabela 5.12 os parâmetros da camada de saída usados para simulação, ambos obtidos pelo modelo da RNA e determinados a partir do uso de 6 neurônios na camada oculta e 500000 apresentações (iterações).

Tabela 5.11. Valores dos parâmetros (pesos) da camada oculta (w_{ji}) obtidos pelo modelo da RNA para cada variável de entrada.

Neurônio	1°	2°	3°	4°	5°	6°
Tempo	-4,25	0,42	-0,37	-0,78	3,59	-55,84
[Fe²⁺]	-0,60	1,73	-15,82	-3,76	-0,37	0,36
[H₂O₂]	-0,36	0,32	-1,58	34,14	-30,65	1,25
Bias	0,44	0,93	0,78	0,36	0,08	0,70

Tabela 5.12. Valores dos parâmetros (pesos) da camada de saída (w_{jk}) obtidos pelo modelo da RNA.

neurônio	1º	2º	3º	4º	5º	6º	Bias
%COD	-7,92	-9,21	-7,07	10,16	5,2	-61,97	0,18

A Figura 5.25 mostra o gráfico da superfície de resposta gerada a partir dos dados calculados pela simulação do modelo da RNA, para a estimação do percentual COD removido em uma hora de reação em função da $[Fe^{2+}]$ e da $[H_2O_2]$. Para baixas concentrações de H_2O_2 , o efeito do Fe^{2+} fica evidente, mostrando que o aumento da concentração de Fe^{2+} é positivo, favorecendo o aumento do %COD removido, até atingir um patamar máximo de degradação, passando, então, a diminuir o %COD removido. O efeito positivo do aumento da concentração de H_2O_2 também fica claro na figura, melhorando a eficiência de degradação da matéria orgânica. O gráfico apresenta também uma região de saturação para altas concentrações de reagentes, mostrando que a alta concentração de H_2O_2 compensa o efeito negativo do ferro em alta concentração, ou seja, a quantidade de H_2O_2 e Fe^{2+} seriam suficientes para atingir o percentual máximo de degradação da matéria, devido à geração de radicais hidroxila a partir da reação de Fenton (Equação 13), uma vez que a formação de radicais hidroxila pelo processo de foto-Fenton seria dificultada pelas altas concentrações de íons ferrosos. Este efeito negativo se deve ao fato de que a grande quantidade de íons ferrosos aumenta a opacidade da solução, não permitindo a passagem da luz e inibe, assim, a regeneração do Fe^{2+} quando oxidado a Fe^{3+} , conforme citado na seção 5.4.1.

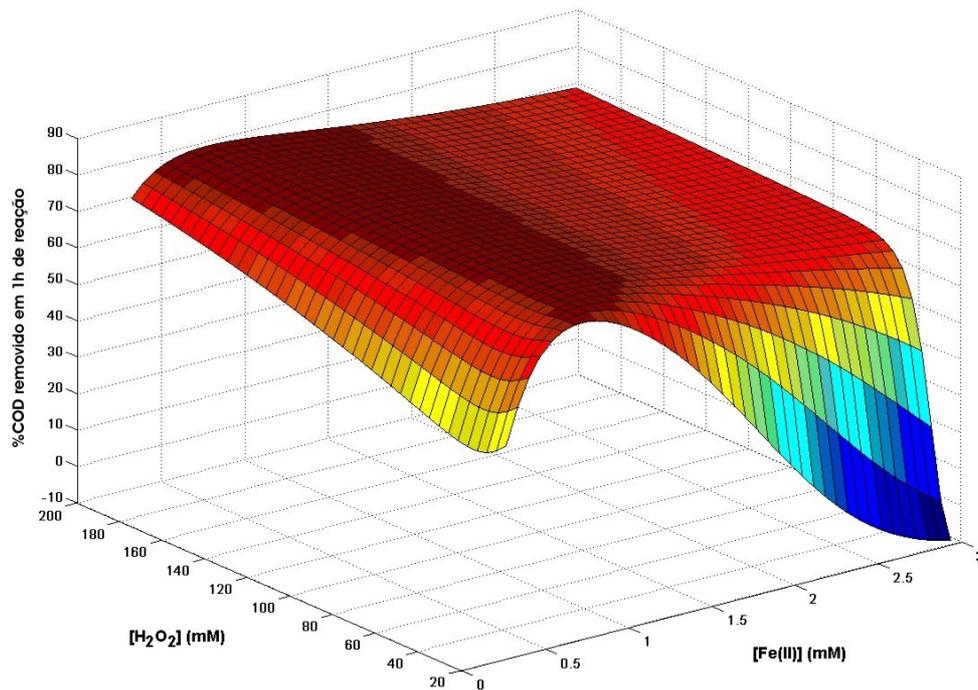


Figura 5.25. Gráfico da superfície de resposta para os dados gerados pela simulação do modelo de RNA.

A Figura 5.26 mostra os valores obtidos pela simulação do modelo da RNA e os valores experimentais, em termos de percentual de COD removido em 1 hora de reação, em função da concentração de íons ferrosos (mM), mantendo a concentração de H_2O_2 constante (igual a 110 mM). A figura mostra que os dados gerados pela simulação do modelo se ajustaram bem aos pontos experimentais. Na figura pode-se observar também o efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação da carga orgânica, no qual a percentual de COD removido vai crescendo com o aumento da concentração de Fe^{2+} até atingir um limite máximo (78,94 %, para $[\text{Fe}^{2+}] = 0,814$ mM), no qual a %COD removido começa a decrescer.

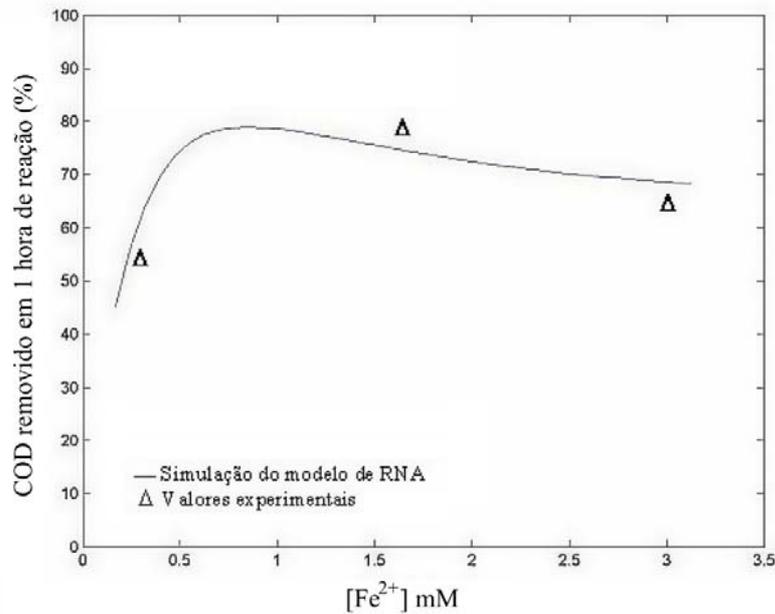


Figura 5.26. Representação dos dados calculados pelo modelo de RNA e dos valores experimentais (percentual de COD removido em 1h de reação) em função da $[\text{Fe}^{2+}]$, para $[\text{H}_2\text{O}_2] = 110 \text{ mM}$.

A Figura 5.27 mostra os valores obtidos pela simulação do modelo da RNA e os valores experimentais, em termos de percentual de COD removido em 1 hora de reação, em função da concentração de peróxido de hidrogênio (mM), mantendo a concentração de Fe^{2+} constante (igual a 1,634 mM). Na figura pode observado que há um aumento brusco no percentual de COD removido em 1 hora com o aumento da concentração de H_2O_2 , para baixas concentrações do mesmo, suavizando este aumento a partir de 50 mM de H_2O_2 . A partir deste ponto ($[\text{H}_2\text{O}_2] \approx 50 \text{ mM}$), o H_2O_2 já apresenta sinais de saturação, e que acima deste valor o mesmo já pode estar em excesso, não apresentando, portanto, melhoria (aumento do percentual de COD removido) para o sistema.

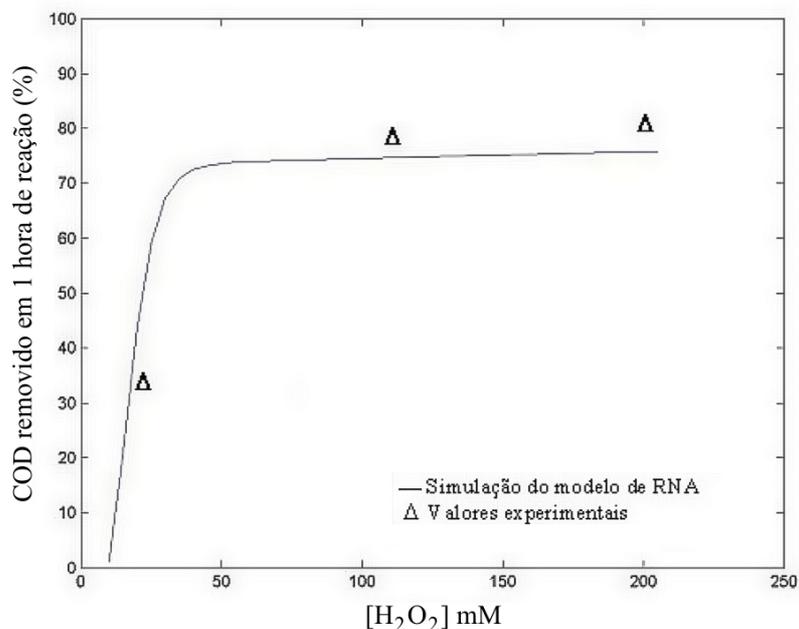


Figura 5.27. Representação dos dados calculados pelo modelo de RNA e dos valores experimentais (percentual de COD removido em 1h de reação) em função da [H₂O₂], para [Fe²⁺] = 1,634mM.

Os diagramas das Figuras 5.32 e 5.33 mostraram que os resultados da simulação do modelo da RNA se ajustaram de forma coesa aos valores experimentais, representando bem e com uma boa precisão o comportamento das variáveis analisadas. Com isso, a RNA pode ser seguramente utilizada como ferramenta de predição de dados para o sistema dentro do domínio estudado, permitindo, assim, automatizar as análises de COD do processo.

CAPÍTULO 6:
CONCLUSÕES

6. Conclusões

A configuração do reator mostrou-se bastante propícia à aplicação industrial devido ao seu fácil procedimento operacional, simples montagem e grande eficiência para tratar efluentes contendo compostos orgânicos. Além disso, o uso das lâmpadas fluorescentes resulta em uma importante economia do ponto de vista de demanda energética quando comparado com as fontes artificiais usuais de radiação UV (lâmpadas de vapor de mercúrio de média e alta pressão). O desenvolvimento deste novo reator fotoquímico representa uma grande conquista, pois se trata de um reator, em escala piloto, para aplicação industrial, como plantas de tratamento de águas residuais de refinarias ou mesmo plantas de tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. A versatilidade deste reator e a possibilidade de se aliar a um tratamento biológico, como um mecanismo híbrido, possibilitam a recuperação e o reuso destas águas.

Os resultados obtidos mostraram que o novo reator fotoquímico (reator multi-lâmpadas) apresentou um desempenho excelente na fotodegradação do fenol utilizando o processo foto-Fenton. Este processo foi significativamente o mais eficiente dentre os processos estudados (Fenton, H₂O₂/UV e fotólise direta), obtendo índices de degradação de praticamente 100 % da carga orgânica inicial (fenol). A utilização da fotólise e do processo H₂O₂/UV não proporcionaram a degradação do fenol. Estes resultados comprovam também a capacidade do processo foto-Fenton operar com lâmpadas fluorescentes de luz negra, pois o mesmo abrange uma faixa maior de aproveitamento da radiação luminosa (comprimentos de onda inferiores à 600 nm) em comparação aos outros processos.

A possibilidade de operar com diferentes números de lâmpadas acionadas permitiu observar a importância da radiação para o processo de degradação fotoquímica, no qual foi constatada uma dependência do percentual de degradação do fenol em função do número de lâmpadas utilizadas (em termos de potência). O aumento de fótons no meio reacional favorece a regeneração do Fe²⁺ a partir do Fe³⁺, aumentando assim a formação de radicais hidroxila no meio e, conseqüentemente, a degradação do composto orgânico. Contudo, foi verificado que o aumento da potência das lâmpadas (aumento do número de lâmpadas acionadas) favorece a taxa de degradação do composto orgânico até, aparentemente, atingir um limiar máximo de degradação a partir de 480W (12 lâmpadas acionadas), condição esta em que o aumento da potência (número de

lâmpadas acionadas) passa a não influir significativamente no processo. O controle desta variável é importante, permitindo que o processo trabalhe com uma boa eficiência evitando desperdícios desnecessários de energia.

Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental mostraram que o aumento da concentração de íons ferrosos favorece o poder degradativo do processo até atingir um limiar máximo. A partir deste ponto, o contínuo aumento passa a ser prejudicial ao processo. Foi constatado também que, para as condições investigadas, o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio propicia uma melhora no processo, ou seja, um aumento na taxa de degradação do fenol, até um limite culminante, estabilizando-se, indicando que o acréscimo de peróxido de hidrogênio apenas faz com que o sistema esteja com excesso de reagente. A partir do modelo polinomial também foi possível determinar as condições ótimas de operação para o sistema, correspondendo à 1,6 mM de íons ferrosos e 150,5 mM de peróxido de hidrogênio. Esta condição ótima é dita para se ter a maior taxa de degradação do fenol. Contudo, na implantação desse sistema, deve-se considerar qual concentração/redução da carga orgânica pretende-se atingir (degradar), para então se avaliar a quantidade de reagentes a se utilizar, pois estes reagentes são os fatores de maior custo deste processo. Portanto, torna-se interessante minimizar o uso destes reagentes. Além disso, em alguns casos é interessante trabalhar com os íons ferrosos no seu limite de descarte (20 mgC/L, segundo a resolução do CONAMA nº 357 de 2005), evitando assim a etapa de recuperação ou remoção do mesmo.

A escolha da configuração para simulação da rede neural artificial consistiu da utilização de 6 neurônios na camada oculta e 500.000 apresentações (iterações), por apresentar uma boa correlação linear dos dados calculados versus dados experimentais e representar bem o processo em estudo. A utilização da rede neural artificial com 6 neurônios na camada oculta representou bem os dados reais (experimentais) e o comportamento das variáveis do processo, se ajustando de forma coerente aos valores experimentais, modelando de forma consistente o processo de degradação em estudo.

Os experimentos realizados sob mesmas condições experimentais, com 6 lâmpadas acionadas, porém variando sua distribuição no reator, ou seja, acionadas em diferentes posições no reator, não apresentaram alterações relevantes no perfil de degradação quanto ao teor de carbono orgânico total em função do tempo de reação. Este fato evidencia que o reator está promovendo uma distribuição homogênea da radiação, pelo menos em torno da região central do espelho cilíndrico. Novos

experimentos podem ser realizados, alterando a posição do tubo de borossilicato com para confirmar este efeito se repete em outras posições radiais, o que, confirmando, possibilitaria a realização simultânea de vários experimentos simultaneamente com o acréscimo de outros tubos.

A análises utilizando o HPLC revelaram, para condições verificadas ($[\text{fenol}]_{\text{inicial}} = 1000 \text{ mgC/L}$), a formação do catecol e da hidroquinona no meio reacional. Foi identificado também que, apesar da quantidade de carbono orgânico total dissolvido (COD) ainda ser alta, nos primeiros 30 minutos de reação todo o fenol já fora degradado ou convertido em outros compostos orgânicos ou ácidos. A identificação da decomposição do fenol nos primeiros 30 minutos de reação é importante, pois abre espaço para outros estudos, como a possibilidade de se utilizar a combinação de dois processos de tratamento de efluentes: o POA com biológico. Pois, um efluente que a princípio não seria possível tratar com o processo biológico, a utilização do POA entraria como um processo que reduziria a concentração dos compostos mais agressivos aos microorganismos, degradando e/ou transformando estes compostos em produtos mais biodegradáveis, permitindo assim a ação do tratamento biológico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências bibliográficas

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MARTOTA, R., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*, Catal.Today 53, 51–59, 1999.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria - 2^a. ed.* - Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2002.

BENITEZ, F. J., ACERO, J. L., REAL, F. J., RUBIO, F. J., LEAL, A. I. *The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions*, Wat. Res., Vol. 35, n. 5, p. 1338-1343, 2001.

BENKELBERG, H. J., WARNECK, P. *Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO₄⁻ quantum yield*, j. phys. chem., vol. 99, p. 5214-5221, 1995.

BESSA, E., LIPPEL SANT'ANNA JR., G., DEZOTTI, M. *Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 29, n. 2, p. 125-134, 2001.

BHATKHANDI, D. P., KAMBLE, S. P., SAWANT, S. B., PANGARKAR, V. G. *Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light*, Chemical Engineering Journal, vol. 102, p. 283–290, 2004.

BLANCO, J., MALATO, S., SANCHEZ, M., VIDAL, A., SÁNCHEZ, B., M.E. ARDEN, S.M.A. BURLEY, M. COLEMAN (EDS.), *Proceedings of the ISES Solar World Congress*, Denver, USA, Pergamon Press, Oxford, p. 2097, 1991.

BOLTON, J. R., BIRCHER, K. G., TUMAS, W., TOLMAN, C. A. *Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes*, Journal of Advanced Oxidation Technologies 02 November, 1995.

BOSSMANN, S. H., OLIVEROS, E., GÖB, S., SIEGWART, S., DAHLEN, E. P., PAYAWAN JR., L., STRAUB, M., WÖRNER, M., BRAUN, A. M., *New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions*, J. Phys. Chem. A, n. 102, p. 5542-5550, 1998.

BRASLAVSKY, S.E., HOUK, K.N., VERHOEVEN, J. W. *Glossary of terms used in photochemistry*, 2nd Edition, March, 1996.

BRAUN, A. M., MAURETTE, M. T., OLIVEROS, E. *Photochemical Technology*, John Wiley & Sons Ltd, Inglaterra, 1991.

BRAUN, A. M., OLIVEROS, E. *How to evaluate photochemical methods for water treatment*. Wat. Sci. Tech.,v.35, p.17-23, 1997.

CERQUEIRA, E. O., ANDRADE, J. C., POPPI, R. J. *Redes neurais e suas aplicações em calibração multivariada*, Química Nova, Vol. 24, nº 6, p. 864-873, 2001.

CHIRON, S., FERNAANDEZ-ALBA, A., RODRIGUEZ, A., GARCIA-CALVO, E., *Pesticide chemical oxidation: state of the art*, Water Res. 34, 366–377, 2000.

CISNEROS, R. L., ESPINOZA, A. G., LITTER, M. I. *Photodegradation of an azo dye of the textile industry*, Chemosphere, n. 48, p. 393–399, 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. *Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986*, Art. 21e, 1986.

CRITTENDEN J. C., SURI, R. P. S., PERRAM, D. L., HAND, D. W. *Decontamination of water using adsorption and photocatalysis*, Water Research, v.31, n.3, p.411-418, 1997.

DERBALAH, A. S., NAKATANI, N., SAKUGAWA, H. *Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction*, Chemosphere, vol. 57, p. 635–644, 2004.

DEVLIN, H. R., HARRIS, I. J. *Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen*, Ind. Eng. Chem Fundam, n. 23, p. 387-392, 1984.

ESPLUGAS, S., GIMENEZ, J., CONTRERAS, S., PASCUAL, E., RODRIGUEZ, M., *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*, Water Res.36, 1034–1042, 2002.

FALLMANN, H., KRUTZLER, T., BAUER, R., MALATO, S., BLANCO, J. *Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides*, Catalysis Today 54, p. 309–319, 1999.

FURLAN, L. T., *Redução do consumo de água e da vazão de efluentes através do gerenciamento das fontes de reutilização de águas – a experiência da refinaria de Paulínia*, IV Workshop de Adequação Ambiental em Manufatura, novembro, 2003.

GALLARD, H., DE LAAT, J., LEGUBE, B. *Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂*. Mécanismes réactionnels et modélisation, New J.Chem., p. 263-268, 1998.

GHALY, M. Y., HÄRTEL, G., MAYER, R., HASENER, R. *Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. a comparative study*, Waste Management, vol. 21, p. 41-47, 2001.

GIROTO, J. A. *Estudo do processo de degradação fotoquímica de soluções aquosas de álcool polivinílico*, p. 93, Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2002.

GÖB, S., OLIVEROS, E., BOSSMANN, S. H., BRAUN, A. M., GUARDANI, R., NASCIMENTO, C. A. O. *Modeling the kinetics of a photochemical water treatment*

process by means of artificial neural networks, Chemical Engineering and Processing, vol. 38, 373–382, 1999.

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*, Advances in Environmental Research, vol 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.

GOGATE, P. R. *Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes*, Adv. Environ Res., vol 6, p. 335, 2002.

GOSLICH, R., DILLERT, R., BAHNEMANN, D. *Solar water treatment: principles and reactors*, Wat. Sci. Tech, n. 4, p. 137-148, 1997.

HAMILTON, G. A., FRIEDMAN, J. P., *A hydroxylation of anisole by hydrogen peroxide requiring catalytic amounts of ferric ion and catechol*, v. 85, p. 1008-1009 1963.

HENLE, E. S., LUO, Y., LINN S. *Fe²⁺, Fe³⁺, and oxygen react with DNA-derived radicals formed during iron-mediated fenton reactions*, Biochemistry, v.35, p.12212-12219. 1996.

HEREDIA, J. B., TORREGROSA, J., DOMINGUEZ, J. R., PERES, J. A. *Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation: comparison and modelling of reaction kinetic*, Journal of Hazardous Materials B83, p. 255–264, 2001.

HERRMANN, J., MATOS, J., DISDIER, J., GUILLARD, C., LAINE, J., MALATO, S. *Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension*, vol. 54 (2–3), p. 255, 1999.

HOLLAND, J. E., BOYD, G. R., REIMERS, R. S., ENGLANDE, A. J. *Potential of Advanced Oxidation Processes (AOP) for simultaneous disinfection and polishing of drinking water*, ASCE New Orleans Branch – LA Civil Engineering Conference & Show, Kenner, LA, Estados Unidos da América, 2002.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. *Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment*, Waste Manag., v.13, p.361-377, 1993.

KAVITHA, V., PALANIVELU, K. *The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol*, Chemosphere, vol. 55, p. 1235–1243, 2004.

KEIL, F. J., SWAMY, K. M. *Reactors for sonochemical engineering – present status*, Rev. Chem Eng., vol 15, p 85, 1999.

KIWI, J., LOPEZ, A., NADTOCHENKO, V. *Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻)*, Environ. Sci. Technol., v.34, p.2162-2168, 2000.

KLEIN, STANLEY I., *Tratamento e reutilização da água - Água: abundância, uso, reutilização, e poluição, Disponível em*

<<http://inorgan221.iq.unesp.br/quimgeral/respostas/agua.html>>. Acesso em 22 de agosto de 2003.

KOSITZIA, M., POULIOSA, I., MALATO, S., CACERESB, J., CAMPOS, A., *Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater*, Water Research, vol. 38, p. 1147–1154, 2004.

LE CAMPION, L., GIANNOTTI, C., QUAZZANI, J. *Photocatalytic degradation of 5-nitro-1,2,4-triazol in aqueous suspension of TiO₂. comparison with Fenton oxidation*, Chemosphere, vol. 38, nº 7, p. 1561-1570, 1999.

LIN, S. H., LO, C. C., *Fenton process for treatment of desizing wastewater*, Wat. Res., vol. 31, n. 8, p. 2050-2056, 1997.

LOPEZ, A., MASCOLO, G., DETOMASO, A., LOVECCHIO, G., VILLANI, G. *Temperature activated degradation (mineralization) of 4-chloro-3-methyl phenol by Fenton's reagent*, Chemosphere, 2004.

MACIEL, R., SANT'ANNA JR., G. L., DEZOTTI, M. *Phenol removal from high salinity effluents using Fenton'S reagent and photo-Fenton reactions*, Chemosphere, vol. 57, p. 711–719, 2004.

MALATO, S., BLANCO, J., RICHTER, C., MILOW, B., MALDONADO, M. I. *Pre-industrial experience in solar photocatalytic mineralization of real wastewater. Application to pesticide container recycling*, Wat. Sci. Tech., vol. 40, nº 4-5, p. 123-130, 1999.

MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., ALARCO, D., MALDONADO, M. I., CACERES, J., GERNJAK, W., *Applied studies in solar photocatalytic detoxication: an overview*, 2003.

MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., RICHTER, C. *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*, Applied Catalysis B: Environmental 37, p. 1–15, 2002.

MALATO, S., RICHTER, C., BLANCO, J. VINCENT, M. *Photocatalytic degradation of industrial residual waters*, Solar Energy, vol. 56, n. 5, p. 401-410, 1996.

MALETZKY, P., BAUER, R. *The photo-Fenton method - degradation of nitrogen containing organic compounds*, Chemosphere, vol. 37, n. 5, p. 899-909, 1998.

MALIK, P. K., SAHA, S. K. *Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst*, Separation and Purification Technology, n. 31, p. 241-250, 2003.

MARTÍNEZ, N. S. S., FERNÁNDEZ, J. F., SEGURA, X. F., FERRER, A. S. *Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent*, Journal of Hazardous Materials B, vol. 101, p. 315–322, 2003.

MATSUDA, FERNANDA Y, *Integração de processo fotoquímico e biológico na degradação de fenol em efluentes aquosos*, Dissertação de mestrado - Departamento de Engenharia Química - escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MORAES, J. E. F. *Aplicação do processo foto-fenton na degradação de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos*, Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2003.

MUSZKAT, L., BIR, L., FEIGELSON, L. *Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. v.87, p.85-88, 1995.

NADTOCHENKO, V., KIWI, J. *Photo induced mineralization of xylydine by the Fenton reagent. 2. Implications of the precursors formed in the dark*, Environ. Sci. Technol. V. 32, n. 21, p. 3282–3285, 1998.

NEUMANN, M. G., QUINA, F. H. *Química Nova*, vol. 25, nº 6b, São Paulo, Nov/Dez, 2002.

NEYENS, E., BAEYENS, J. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*, Journal of Hazardous Materials B, vol. 98, p. 33–50, 2003.

OLIVEROS, E., LEGRINI, O., HOHL, M., MÜLLER, T., BRAUN, A. M. *Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction*, Chemical Engineering and Processing, vol. 36, p. 397-405, 1997.

OSRAM SYLVANIA LTD. Disponível em <<http://www.sylvania.com>>. Acesso em 01 de setembro, 2005.

PANDIT, A. B., MOHOLKAR, V. S. *Harness cavitation to improve processing*, Chem. Eng. Prog., vol 96, p. 57, 1996.

PERA-TITUS, M., GARCÍA-MOLINA, V., BAÑOS, M. A., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 47, p. 219–256, 2004.

PHILIPPOPOULOS, C. J., POULOPOULOS, S. G. *Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide*, Journal of Hazardous Materials B, vol.98, p. 201–210, 2003.

PIGNATELLO, J. J. *Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide*, Environ. Sci. Technol., v.26, p.944-951, 1992.

PROGRAMA NACIONAL DE COOPERAÇÃO ACADÊMICA – PROCAD, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, disponível em: <<http://www.capes.gov.br/>>, acesso em 9 de fevereiro de 2004.

- RAMALHO, J.B.V.S. *Curso básico de processamento de petróleo: tratamento de água oleosa*, RPSE/DIROL/SEPET, Rio de Janeiro, 1992.
- RIVAS, F.J., BELTRÁN, F. J., FRADES, J., BUXEDA, P., *Oxidation of p-hydroxy benzoic acid by fenton's reagent*, Wat. Res., vol. 35, n. 2, p. 387-396, 2001.
- RODRIGUEZ, S. M., RICHTER, C., GÁLVEZ, J. B., VINCENT, M., *Photocatalytic degradation of industrial residual waters*, Solar Energy, vol. 56, n. 5, p. 401-410, 1996.
- RODRIGUEZ, M., TIMOKHIN, V., MICHL, F., CONTRERAS, S., GIMENEZ, J., ESPLUGAS, S. *The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene*, Catalysis Today vol. 76, p. 291–300, 2002.
- ROHATGI - MUKHERJEE, K.K. *Fundamentals of photochemistry (revised edition)*, Wiley Eastern Limited, New Delhi, 1986.
- ROSSETTI, G. H., ALBIZZATI, E. D., ALFANO, O. M. *Decomposition of formic acid in a water solution employing the photo-Fenton reaction*, Industrial Engineering Chemical Research, v.41, p.1436-1444, 2002.
- SALAH, N. H., BOUHELASSA, M., BEKKOUCHE, S.,BOULTIF, A. *Study of photocatalytic degradation of phenol*, Desalination, vol. 166, p. 347-354, 2004.
- SENTHILKUMAR , P., PANDIT, A. B., *Modeling hydrodynamic cavitation*, Chem. Eng. Technol., vol 22, p. 1017, 1999.
- SILVA, D. N. *Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos*, Dissertação de Mestrado, apresentada ao programa de pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Outubro, 2002.
- SÝKORA, J., PADO, M., TATARKO, M., IZAKOVIC, M. *Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals*. J. Photochem. Photobiol. A.: Chem., v.110, p.167-175, 1997.
- TANG, W. Z., CHEN., R. Z. *Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/Iron powder system*, Chemosphere, vol. 32, n. 5, pp. 947-958, 1996.
- TANG, W. Z., HUANG, C. P. *Effect of chlorine content of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by Fenton's reagent*, Chemosphere, vol. 33, n. 8, p. 1621-1635, 1996.
- TORRADES, F., PÉREZ, M., MANSILLA, H. D., PERAL, J. *Experimental design of fenton and photo-fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents*, Chemosphere, aceito em junho, 2003.
- WALLING, C., WEIL, T. *The ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in perchloric acid solution*, International Journal of Chemical Kinetics, v. 6, p. 507-516, 1974.

WILL, I. B. S., MORAES, J. E. F., TEIXEIRA, A. C. S. C., GUARDANI, R., NASCIMENTO, C.A.O. *Photo-fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors*, Separation and Purification Technology, vol. 34, p. 51–57, 2004.

WILL, I.B.S. *Estudo da utilização de reatores fotoquímicos solares para a degradação de efluentes industriais contendo compostos orgânicos tóxicos*, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2003.

ZHAO, X. K., YANG, G. P., WANG, Y. J., GAO, X. C., *Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 161, p. 215–220, 2004.