

Dissertação de Mestrado

DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE HIDROCARBONETOS DA GASOLINA EM EFLUENTES AQUOSOS

Douglas do Nascimento Silva

Natal, outubro de 2002

SILVA, Douglas do Nascimento – Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Pesquisa e desenvolvimento de tecnologias regionais, Sub-Área: Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-Orientador: Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller Nascimento

RESUMO. Processos de fotooxidação de compostos orgânicos tóxicos têm sido bastante estudados. Este trabalho trata da aplicação do processo foto-Fenton para a degradação de hidrocarbonetos em água. A gasolina de refinaria, sem aditivos e álcool, foi usada como poluente modelo. O efeito das concentrações dos seguintes compostos foi avaliado: peróxido de hidrogênio (100-200mM), íons ferrosos (0,5-1,0mM) e cloreto de sódio (200-2000ppm). Os experimentos foram realizados em um reator com lâmpada UV e em um reator solar tipo filme descendente. O processo de foto-oxidação foi monitorado por medidas do espectro de absorção, carbono orgânico total (TOC) e demanda química de oxigênio (DQO). Os resultados experimentais demonstram que o processo foto-Fenton é viável para o tratamento de efluentes contendo hidrocarbonetos alifáticos, inclusive na presença de sais, sob condições similares às das águas de produção de campos de petróleo, geradas na extração e produção de petróleo. Um modelo do processo, baseado em redes neurais, correlacionou bem os dados observados para o processo de fotooxidação de hidrocarbonetos.

Palavras-Chave: Foto-Fenton, Degradação Fotoquímica, Tratamento De Efluentes, Hidrocarbonetos, Gasolina, Redes Neurais Artificiais.

BANCA EXAMINADORA E DATA DA DISSERTAÇÃO: 10 de Outubro de 2002.

Presidente: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho (DEQ-UFRN)

Membros: Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller Nascimento (DEQ/USP)

Dr. Antônio Carlos Silva Costa Teixeira (DEQ/USP)

Profª. Dra. Josette Lourdes de Sousa Melo (DEQ/UFRN)

Douglas do Nascimento Silva, 10 de outubro de 2002

SILVA, Douglas do Nascimento – Photochemical Degradation Of The Gasoline Of Hydrocarbons In Wastewaters. MSc. Dissertation. UFRN, Post-Graduate Program in Chemical Engineering. Subject Field: Research and Development on Regional Technologies. Natal/RN, Brazil.

ABSTRACT - Photo-oxidation processes of toxic organic compounds have been widely studied. This work seeks the application of the photo-Fenton process for the degradation of hydrocarbons in water. The gasoline found in the refinery, without additives and alcohol, was used as the model pollutant. The effects of the concentration of the following substances have been properly evaluated: hydrogen peroxide (100-200 mM), iron ions (0.5-1 mM) and sodium chloride (200–2000 ppm). The experiments were accomplished in reactor with UV lamp and in a falling film solar reactor. The photo-oxidation process was monitored by measurements of the absorption spectra, total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD). Experimental results demonstrated that the photo-Fenton process is feasible for the treatment of wastewaters containing aliphatic hydrocarbons, inclusive in the presence of salts. These conditions are similar to the water produced by the petroleum fields, generated in the extraction and production of petroleum. A neural network model of process correlated well the observed data for the photo-oxidation process of hydrocarbons.

Keywords: Photo-Fenton, Photochemical Degradation, Wastewater Treatment, Hydrocarbons, Gasoline, Neural Networks

DEDICATÓRIA E AGRADECIMENTOS

A Deus, que com amor me deu a vida, saúde e ilumina meus caminhos;

A minha mãe, que com paciência e carinho sempre esteve comigo nas tristezas e alegrias;

A minha avó, meu pai, meus irmãos (Daves, Danby e Duiene), tios e tias, primos e primas e demais familiares, por todos os momentos compartilhados;

A Andréa, meu grande amor, a luz de meu viver, “a namorada que sonhei...”;

Ao meu orientador, sempre disposto e empenhado na realização, acima de tudo um excelente amigo para todos os momentos;

Ao meu co-orientador, pela atenção e ensinamentos;

A José Ermírio e André, companheiros de trabalho e amigos por toda a vida;

Ao grupo de fotoquímica do LSCP, que nos recebeu como membros de sua imensa família. Em especial a Jeanne, Airton, Isabela, Denise, Carminha, Miriam, Sabrina e Antônio Carlos (a quem recebo em minha banca com muita honra);

Aos professores Roberto Guardani (DEQ/USP) e Frank Quina (IQ/USP), sempre atenciosos e dispostos a discutir o trabalho;

Aos professores Hênio Normando (DEQ/UFRN) e Josette Lourdes (DEQ/UFRN), a Anita, Josivan e Thyronne, que além da amizade, deram suporte analítico ao trabalho;

A Wellington, Harlen, Wendell, Dine, Iveraldo, Humberto, Jansen, Carol e Marcílio, pela amizade e companheirismo;

A Sara, Rosiane e Laerte, com quem dividi a aventura de ir a São Paulo, e que sempre fizeram alegres nossos momentos;

A Luciana, Sérgio, Flávio, Carol, Juan, Cláudia, Renata, Cris, Bia, Bruno, Leandro, Luís e Josenildo, com quem dividi a moradia em São Paulo, sendo minha família quando precisei;

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, que coletou e cedeu os dados de radiação;

Ao suporte financeiro da Agência Nacional do Petróleo (ANP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e do fundo setorial CTPetro do CNPq.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. Objetivo.....	3
2. ASPECTOS TEÓRICOS	5
2.1. A Fotoquímica.....	5
2.2. Os Processos Oxidativos Avançados.....	15
2.2.1. <i>Processos Heterogêneos</i>	17
2.2.2. <i>Processos Homogêneos</i>	18
2.3. O processo foto-Fenton.....	20
2.4. Reatores fotoquímicos.....	23
2.4.1. <i>Reator com luz artificial (lâmpada UV)</i>	23
2.4.2. <i>Reator solar tipo filme</i>	23
2.5. A solubilidade de hidrocarbonetos em água (efeito da acomodação) e a contaminação de solos e recursos hídricos.....	27
2.6. Redes neurais.....	30
2.6.1. <i>Tipos de RNA</i>	32
2.6.2. <i>Algoritmo de treinamento de redes neurais</i>	33
3. ESTADO DA ARTE	37
3.1. Processos Oxidativos Avançados.....	37
3.2. Os Processos Fenton e Foto-Fenton.....	38
3.2.1. <i>A Influência do pH</i>	40
3.2.2. <i>A Influência dos Interferentes</i>	40
3.2.3. <i>A Influência da Radiação</i>	41
3.2.4. <i>Degradação de Hidrocarbonetos</i>	44
3.2.5. <i>Cinética e Redes Neurais</i>	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1. Reagentes e materiais.....	48
4.2. Preparo de amostras.....	48
4.3. Experimentos de fotodegradação.....	49
4.3.1. <i>Reator com Luz Artificial (Reator Lâmpada)</i>	49
4.3.2. <i>Reator solar tipo Filme</i>	51
4.3.2.1. <i>Análise de DQO (Demanda Química de Oxigênio)</i>	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1. Experimentos preliminares.....	53
5.2. Planejamento experimental 1 (Reator com luz Artificial).....	55
5.3. Planejamento experimental 2 (Reator solar tipo filme).....	63
5.4. Modelagem com redes neurais.....	72
5.4.1. <i>Experimentos com o reator tipo lâmpada (luz artificial)</i>	72

5.4.2. Experimentos com o reator solar tipo filme	81
6. CONCLUSÃO	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro eletromagnético. Faixas que atingem a superfície terrestre e faixas que se perdem no espaço ou são absorvidas pela camada de ozônio.....	6
Figura 2. Sistema de coleta de luz das plantas. As células recebem a energia solar e, por transferência eletrônica, levam esta energia até um centro reacional onde ocorrerá a reação de fotossíntese.....	8
Figura 3. Incidência de luz solar (ultravioleta) sobre a superfície terrestre registrada no dia 17 de setembro de 2002 (UV – Planeta terra, 2002).	10
Figura 4. Incidência de luz solar (ultravioleta) sobre a América do sul, registrada no dia 21 de julho de 2001 (UV – América do Sul, 2002).	11
Figura 5: Esquema do processo de foto-excitação da partícula de dióxido de titânio que desencadeia as reações catalíticas de oxidação-redução.....	17
Figura 6. Esquema do reator fotoquímico tipo lâmpada (luz artificial).....	25
Figura 7. Reator solar tipo filme descendente	26
Figura 8. Estrutura básica de um neurônio. a) neurônio da medula espinhal b) neurônio do cerebelo (Giroto, 2002).	31
Figura 9. Rede de múltiplas camadas acíclica (“multilayer feedforward network”).....	32
Figura 10. Rede recursiva (“recurrent network”)	33
Figura 11. Representação de um neurônio <i>j</i> da estrutura da rede.	34
Figura 12. Reator solar tipo parabólico, que concentra a radiação em um tubo por onde passa o efluente a ser tratado.	43
Figura 13. Reator tipo filme instalado no DEQ/UFRN	44
Figura 14. TOC durante o tempo de reação. Influência da presença de sal sobre o processo. Experimentos realizados em reator com luz artificial.....	53
Figura 15. TOC durante o tempo de reação. Comparação entre a fotólise, a reação Fenton e o processo foto-Fenton, na ausência de NaCl.....	54
Figura 16. Espectros de Absorção de amostras de um mesmo experimento retiradas em tempos determinados. $[Fe^{2+}] = 0,5mM$; $[H_2O_2] = 100mM$; $[NaCl] = 200ppm$	56
Figura 17. TOC durante o tempo de reação para os pontos centrais do planejamento.....	57
Figura 18. TOC durante o tempo de reação. Influência da concentração inicial de ferro II.....	58
Figura 19. TOC durante o tempo de reação. Influência da concentração de peróxido nas condições mínimas de ferro II e NaCl.	59
Figura 20. TOC durante o tempo de reação. Influência da concentração de peróxido nas condições máximas de ferro II e NaCl.....	59
Figura 21. TOC durante o tempo de reação. Influência da salinidade do meio nas condições mínimas de ferro II e peróxido.	60
Figura 22. TOC durante o tempo de reação. Influência da salinidade do meio nas condições máximas de ferro II e peróxido.....	61
Figura 23. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (+ + -).....	64
Figura 24. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (+ - +).....	65
Figura 25. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (- + -).....	65
Figura 26. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (+ - -).....	66
Figura 27. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (+ + +).....	66
Figura 28. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (- - +).....	67
Figura 29. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (- + +).....	67
Figura 30. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (- - -).....	68

Figura 31. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (pontos centrais).	68
Figura 32. Espectro de emissão da lâmpada UV Hannovia (450 W).	69
Figura 33. Resultados de DQO de experimentos realizados no reator solar.	71
Figura 34. Comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo modelo usando 2 neurônios e 1000 interações. Dados do conjunto de aprendizado.	73
Figura 35. Comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo modelo usando 2 neurônios e 1000 interações. Dados do conjunto de teste.	73
Figura 36. Distribuição dos desvios entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo usando 2 neurônios e 1000 iterações.	74
Figura 37. Histograma da distribuição de desvios entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo usando 2 neurônios e 1000 iterações.	74
Figura 38. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 100mM$, $[Fe^{2+}] = 0,5mM$, $[NaCl] = 200ppm$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.	75
Figura 39. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo.	75
Figura 40. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 100mM$, $[Fe^{2+}] = 0,5mM$, $[NaCl] = 2000ppm$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.	76
Figura 41. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 150mM$, $[Fe^{2+}] = 0,75mM$, $[NaCl] = 1100ppm$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.	76
Figura 42. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200mM$, $[Fe^{2+}] = 1,0mM$, $[NaCl] = 2000ppm$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.	77
Figura 43. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 100mM$, $[Fe^{2+}] = 1,0mM$, $[NaCl] = 200ppm$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.	77
Figura 44. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 150mM$, $[Fe^{2+}] = 0,75mM$, $[NaCl] = 1100ppm$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.	78
Figura 45. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 100mM$, $[Fe^{2+}] = 1,0mM$, $[NaCl] = 2000ppm$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.	78
Figura 46. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200mM$, $[Fe^{2+}] = 0,5mM$, $[NaCl] = 200ppm$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.	79
Figura 47. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 150mM$, $[Fe^{2+}] = 0,75mM$, $[NaCl] = 1100ppm$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.	79
Figura 48. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200mM$, $[Fe^{2+}] = 1,0mM$, $[NaCl] = 200ppm$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.	80
Figura 49. Comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo modelo, incluindo a radiação como variável de entrada, usando 2 neurônios e 5000 interações. Dados do conjunto de aprendizado.	82

Figura 50. Comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo modelo, incluindo a radiação como variável de entrada, usando 2 neurônios e 5000 interações. Dados do conjunto de teste.	83
Figura 51. Comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo modelo, excluindo a radiação como variável de entrada, usando 2 neurônios e 5000 interações. Dados do conjunto de aprendizado.	83
Figura 52. Comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo modelo, excluindo a radiação como variável de entrada, usando 2 neurônios e 5000 interações. Dados do conjunto de teste.	84
Figura 53. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 150mM$, $[Fe^{2+}] = 0,75mM$, $[NaCl] = 1100ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; ○ modelo excluindo a radiação.	84
Figura 54. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200mM$, $[Fe^{2+}] = 0,5mM$, $[NaCl] = 2000ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; ○ modelo excluindo a radiação.	85
Figura 55. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 100mM$, $[Fe^{2+}] = 1,0mM$, $[NaCl] = 200ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; ○ modelo excluindo a radiação.	85
Figura 56. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200mM$, $[Fe^{2+}] = 0,5mM$, $[NaCl] = 200ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; ○ modelo excluindo a radiação.	86
Figura 57. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200mM$, $[Fe^{2+}] = 1,0mM$, $[NaCl] = 2000ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; ○ modelo excluindo a radiação.	86
Figura 58. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 100mM$, $[Fe^{2+}] = 0,5mM$, $[NaCl] = 2000ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; ○ modelo excluindo a radiação.	87
Figura 59. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200mM$, $[Fe^{2+}] = 1,0mM$, $[NaCl] = 2000ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; ○ modelo excluindo a radiação.	87
Figura 60. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 100mM$, $[Fe^{2+}] = 0,5mM$, $[NaCl] = 200ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; ○ modelo excluindo a radiação.	88
Figura 61. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 150mM$, $[Fe^{2+}] = 0,75mM$, $[NaCl] = 200ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; ○ modelo excluindo a radiação.	88
Figura 62. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200mM$, $[Fe^{2+}] = 1,0mM$, $[NaCl] = 200ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; ○ modelo excluindo a radiação.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sistemas de tratamento por POA's homogêneos e heterôgeneos com e sem irradiação de luz (Huang, Dong & Tang, 1993).	16
Tabela 2. Principais vantagens e desvantagens dos reatores fotoquímicos	24
Tabela 3. Derramamentos de petróleo no mar, ocorridos nas últimas quatro décadas (Nicodem <i>et al</i> , 1997; Seymour & Geyer, 1992).	29
Tabela 4. Influência do íon cloreto no processo foto-Fenton	41
Tabela 5. Planejamento experimental com a gasolina de refinaria e presença de sal.....	50
Tabela 6. Dados de TOC em função do tempo dos experimentos com gasolina comercial. As concentrações de Ferro II e peróxido nos experimentos Fenton e foto-Fenton foram de 1 mM e 100 mM, respectivamente	55
Tabela 7. Dados de TOC dos experimentos com gasolina de refinaria. As concentrações de ferro II, peróxido e NaCl estão de acordo com a Tabela 4	63
Tabela 8. Dados de TOC dos experimentos com gasolina de refinaria. As concentrações de ferro II, peróxido e NaCl estão de acordo com a Tabela 4	64
Tabela 9. Dados de radiação solar incidente durante a realização dos experimentos em reator solar. Os dados foram cedidos pelo INPE.	70
Tabela 10. Coeficientes de correlação em diversas configurações variando o número de neurônios e iterações	72
Tabela 11. Pesos (parâmetros) determinados pelo modelo para os dados dos experimentos realizados no reator com luz artificial.....	80
Tabela 12. Coeficientes de correlação em diversas configurações variando o número de neurônios e iterações, para os experimentos realizados em reator solar, considerando os dados de radiação como variável de entrada nas redes neurais	81
Tabela 13. Coeficientes de correlação em diversas configurações variando o número de neurônios e iterações, para os experimentos realizados em reator solar, sem considerar os dados de radiação como variável de entrada nas redes neurais.	81
Tabela 14. Pesos (parâmetros) determinados pelo modelo, levando em conta a radiação como variável de entrada, para os dados dos experimentos realizados no reator solar tipo filme. .	90
Tabela 15. Pesos (parâmetros) determinados pelo modelo, desconsiderando a radiação como variável de entrada, para os dados dos experimentos realizados no reator solar tipo filme. .	90

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO GERAL

A poluição ambiental é um problema que vem afetando o nosso meio de vida, em especial a poluição de nossos recursos hídricos, que nos furta do mais imprescindível bem existente em nosso planeta, a água. Tendo em vista este fato, cada vez mais se faz necessário o tratamento dos efluentes domésticos e industriais, visando evitar a contaminação das águas superficiais ainda não contaminadas e dos lençóis freáticos. Além disso, também se justifica a recuperação das águas contaminadas, visto que, se não reaproveitadas, estas águas serão contaminantes em potencial, que necessitarão de cuidados especiais de disposição. A disposição inadequada destes efluentes aquosos aumenta a probabilidade de contaminação de fontes de água limpa (Wang & Lemley, 2001).

A escassez de água é cada vez mais um problema mundial. No Brasil, especialmente na região nordeste este problema é crônico. A recuperação de águas provenientes de processamento industrial se mostra como uma alternativa potencialmente necessária para se manter uma utilização racional deste valioso recurso (Rossetti et al, 2002; Oliveros et al., 1997). Uma demonstração deste potencial pode ser ilustrada na unidade de processamento e tratamento de fluidos de Guamaré/RN (Petrobrás S.A.), que processa e distribui o petróleo produzido nos campos da região compreendida pelos estados do Rio Grande do Norte (RN) e Ceará (CE). Esta unidade recebe a mistura água+óleo, proveniente da própria formação, pois o petróleo, encontra-se junto com a água no subsolo; do processo de extração, quando se utiliza água para expulsar o petróleo da rocha reservatório e também do processamento dos fluidos na estação. A unidade de Guamaré/RN possui uma estação de tratamento de efluentes que consiste de um sistema composto de um decantador e flotador, tratando e descartando 60.000 m³/dia de água, com previsão para 120.000 m³/dia até o final de 2002. Tal sistema recebe a mistura de óleo em água com concentração em torno de 100 ppm de teor de óleos e graxas (TOG) e reduz esta concentração para 10 ppm (ainda tóxico), que é direta e legalmente descartado ao mar (o limite permitido é de 20 ppm para descarte ao mar – CONAMA 20, 2002), assim como em todo o mundo. O sistema consiste de um tanque de decantação, onde boa parte do óleo fica flotado e sai por gravidade; a água ainda com hidrocarbonetos é levada a um tanque, onde é adicionado um polieletrólito, e a mistura passa por um separador eletrostático. Vale observar que este efluente também apresenta salinidade da ordem de 2000 ppm (Silva et al., 2002).

A necessidade de tratar as águas de campos de produção de petróleo surge pelo fato de que estas apresentam alta toxicidade e grande volume. Além do desperdício de água que poderia ser reutilizada, por exemplo, em irrigação, ainda podemos salientar os elevados custos energéticos, haja vista a necessidade de bombas para o transporte destes efluentes até os emissários.

O campo do Canto do Amaro (RN), maior produtor terrestre de petróleo no Brasil, por exemplo, envia água produzida para Guamaré por bombeamento através de tubulações a uma distância aproximada de 150 km. Este transporte de água contendo óleo requer um serviço de bombeamento oneroso, além de desperdiçar água numa região carente da mesma, tendo em vista que o volume de água descartado por este campo de petróleo é significativamente alto.

A legislação ambiental vigente (CONAMA 20, 2002) é baseada na impossibilidade do tratamento destas águas, que acarreta a bioacumulação destes compostos, o que prejudica o equilíbrio ecológico (Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000). Esta impossibilidade não mais se justifica, devido ao desenvolvimento de novas tecnologias capazes de promover a degradação destes compostos altamente tóxicos. Esta tecnologia se baseia nos processos oxidativos avançados (POA's), que se mostram capazes de mineralizar compostos orgânicos refratários e recalcitrantes, resultando numa substancial redução da demanda química de oxigênio (DQO), do carbono orgânico total (TOC) e da toxicidade (Ince, 1999).

Dentre as diversas formas poluentes, destacam-se os óleos e graxas, pois estes não são degradados por processos microbiológicos, visto que apresentam alta toxicidade e os microorganismos não conseguem consumi-los, pois estes poluentes não servem como substrato para o desenvolvimento dos microorganismos. Os processos físico-químicos como floculação, adsorção, stripping, coagulação eletroquímica e filtração apenas concentram os poluentes (não são destrutivos), reduzindo seu volume, mas criando um problema de disposição (Nadtochenko & Kiwi, 1998; Ince, 1999; Sousa, 1993; Chiavenato, 1999). Por este motivo, os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido bastante estudados para promover o pré-tratamento de efluentes com alto grau de toxicidade. Um destes processos, o foto-Fenton (que faz uso do radical hidroxila e é acelerado pela luz UV e visível), é especialmente aplicado a sistemas aquosos, e em alguns casos tem se mostrado capaz de mineralizar toda a matéria orgânica presente no meio, resultando em gás carbônico e água (Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000).

A aplicação de um POA (Foto-Fenton) usando luz solar, juntamente com um tratamento bioquímico (Rossetti et al., 2002) pode tornar viável, técnica e economicamente, o processo de tratamento destas águas produzidas. Outros problemas encontrados são as altas concentrações de sulfetos. Mesmo após o tratamento convencional, estas águas apresentam altos teores destes compostos, e devido ao alto poder oxidante do radical hidroxila gerado neste processo, os íons sulfetos têm alta probabilidade de serem oxidados a íons sulfatos (Szpyrkowicz, Juzzolino & Kaul, 2001), eliminando o problema ambiental causado pelos íons sulfetos.

A utilização do processo foto-Fenton pode ser uma alternativa tecnológica interessante, visto que a luz incidente do sol pode ser utilizada como acelerador do processo, evitando o gasto energético de acionamento e manutenção de uma lâmpada UV (Legrini, Oliveros & Braun, 1993).

O projeto consistiu em estudar a degradação de hidrocarbonetos constituintes do petróleo presentes nas águas de produção de campos petrolíferos. O estudo foi desenvolvido numa parceria do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e do Laboratório De Simulação e Controle De Processos (LSCP) da Escola Politécnica (EP) da Universidade de São Paulo (USP).

1.1. Objetivo

O principal objetivo foi estudar a viabilidade técnica da aplicação do processo foto-Fenton para degradar os hidrocarbonetos contidos na gasolina, diluídos na água, simulando um efluente semelhante às águas de produção de campos de petróleo. Este processo visa diminuir a toxicidade destas águas de maneira a permitir o posterior tratamento biológico das mesmas. O estudo se guiou pelos seguintes objetivos:

- Estudar o processo de degradação dos hidrocarbonetos saturados em solução aquosa;
- Monitorar a incidência de radiação sobre o sistema reacional e verificar a sua influência sobre o mesmo;
- Estudar a viabilidade da utilização da luz solar incidente como reagente no processo;
- Desenvolver um modelo, baseado em redes neurais, que descreva o processo;
- Comparar a degradação destes compostos em um reator com luz artificial (lâmpada UV), com os resultados obtidos em um reator solar tipo filme.

Capítulo II

ASPECTOS TEÓRICOS

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1. A Fotoquímica

A Fotoquímica é a ciência que estuda as alterações químicas nas quais a luz está envolvida direta ou indiretamente. Ela se preocupa especialmente com reações que são iniciadas por moléculas excitadas eletronicamente. Tais moléculas são produzidas pela absorção no visível ou na região do UV (Rohatgi-Mukherjee, 1978). Apesar de só estar sendo estudada há cerca de cem anos, a luz sempre esteve presente no dia a dia do ser humano, desde a antiguidade, sendo bastante utilizada, e em alguns casos até adorada, na figura do sol (egípcios, fenícios, japoneses, incas e maias).

A fotoquímica é básica para o mundo em que vivemos. O sol, como figura central, está relacionado intimamente à origem da vida, através da ação da fotoquímica. Na terra primitiva a única fonte de energia era a radiação solar. Moléculas gasosas simples como metano, amônia e dióxido de carbono reagem fotoquimicamente para sintetizar moléculas complexas como ácidos nucléicos e proteínas. Estas reações teriam sido as responsáveis pela origem da vida em nosso planeta (Wayne, 1970).

O sol é como uma bomba nuclear gigantesca. Enormes explosões nucleares acontecem em seu núcleo, onde o calor é maior, liberando uma enorme energia na forma de radiação. Esta energia é relacionada com o comprimento de onda da radiação que é medido em nanômetros. Raios gama têm os menores comprimentos de onda (λ) e ondas de rádio e microondas têm o comprimento de onda (λ) mais longo. Nem toda a radiação chega a Terra. Os raios mais mortais (raios gama, e ultravioleta de menor λ) são absorvidos no espaço ou na camada de ozônio (Figura 01).

A radiação que passa até a superfície da terra apesar de ser bem menos perigosa, ainda oferece riscos à saúde, especialmente próximo a linha do equador e por volta do meio dia (horário de maior insolação). Quando as pessoas são expostas a esta luz, a pele sofre os efeitos da radiação e como forma de proteção o corpo produz melanina, por isso a pele fica bronzeada. Uma exposição excessiva pode causar câncer de pele e até mesmo, alterações no ácido desoxiribonucleíco (DNA) (Rohatgi-Mukherjee, 1978).

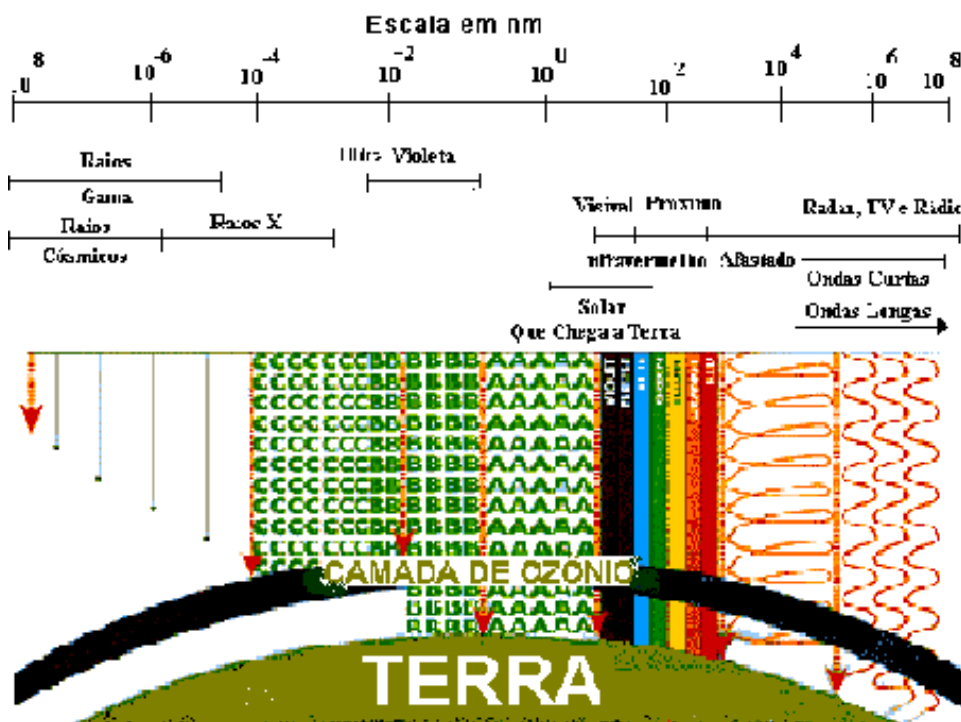


Figura 1. Espectro eletromagnético. Faixas que atingem a superfície terrestre e faixas que se perdem no espaço ou são absorvidas pela camada de ozônio.

As primeiras observações, relacionadas com a ciência da fotoquímica, foram feitas há cerca de 300 anos quando os homens perderam a crença de que o vaga-lume era um instrumento demoníaco, pois emitia luz durante a noite. Essas observações não eram catalogadas, e muito menos sofriam um tratamento científico, embora hoje se saiba que o vaga-lume emite luz porque uma enzima (luciferase) age sobre uma proteína (luciferina), promovendo uma alteração química que emite luz (Rohatgi-Mukherjee, 1978).

Embora a primeira lei da fotoquímica date do início do século XIX, os primeiros estudos nesta área foram realizados por James Luigi Ciamician (Trieste 27.08.1857 – Bolonha 02.02.1922), considerado o pai da fotoquímica.

Com a conferência “A fotoquímica do Futuro” (Ciamician, 1912), em Nova Iorque, no ano de 1912, durante a “Oitava Conferência Internacional de Química Aplicada”, Ciamician profetizou um desenvolvimento da ciência ligado à exploração da energia solar. Depois disso, Albert Einstein definiu a luz como matéria e desde então apenas avanços tecnológicos foram

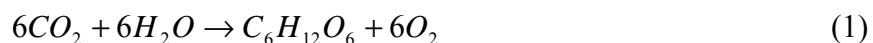
Douglas do Nascimento Silva, 10 de outubro 2002

conseguidos. Podemos citar a utilização da energia solar para o aquecimento de água, a coleta de energia solar no campo da fotovoltaica (Duffe & Beckman, 1991) e a utilização da radiação solar como um dos reagentes de processos de oxidação avançados (Will et al., 2001; Battistoni et al., 2001).

Os seres vivos têm aperfeiçoado os processos fotobiológicos para conseguir se acasalar, comunicar-se, gerar alimentos e aos poucos os homens vêm decifrando estes fenômenos. A fotobiologia, fotoquímica das reações biológicas, vem se desenvolvendo rapidamente e isto permite o entendimento de fenômenos como fotossíntese, fototaxia, fotoperiodismo, ação fotodinâmica, visão e efeitos mutagênicos da luz.

Alguns organismos, por exemplo, vaga-lumes e bactérias luminosas, emitem luz como resultado de reações químicas que acontecem em órgãos específicos de seus corpos. A luz interage com as células da retina do olho, de forma que podemos enxergar. Fototerapia ou Fotomedicina é o uso da luz para tratar uma variedade de doenças, inclusive câncer, leucemia, icterícia do recém-nascido, entre outras.

A luz é uma parte necessária e imprescindível do processo de fotossíntese sendo crucial para crescimento das plantas. A Fotossíntese é o processo biológico mais importante na Terra. Liberando oxigênio e consumindo gás carbônico (Equação 1), as plantas transformam o mundo num ambiente habitável às espécies existentes em nosso planeta. A energia armazenada no petróleo, gás natural e carvão foi gerada a partir do sol por fotossíntese, pois estes são originados a partir de organismos vivos que só existiram graças a este processo.



Um estudo para a melhor compreensão e aumento dos rendimentos destes processos permitirá no futuro aumentar as colheitas, quantidade de madeira, energia e combustíveis fósseis. Para tal, é necessário que se crie um sistema de coleta de energia semelhante ao utilizado pelas plantas (Figura 02) para implantar um sistema artificial de coleta de energia solar com maior rendimento.

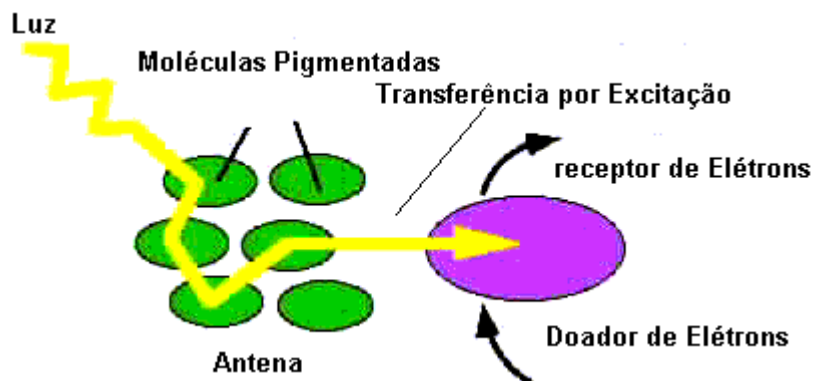


Figura 2. Sistema de coleta de luz das plantas. As células recebem a energia solar e, por transferência eletrônica, levam esta energia até um centro reacional onde ocorrerá a reação de fotossíntese.

A fotossíntese atende todas as necessidades alimentares dos seres vivos, direta ou indiretamente (quando nos alimentamos de outros seres). O processo utiliza o gás carbônico e a energia solar, para gerar açúcares e outros carboidratos de alto peso molecular (Equação 1). Esta transformação de energia solar em energia química permite a utilização futura da energia solar que não pode ser armazenada. O processo libera oxigênio para a atmosfera e quando nós e as plantas nos alimentamos utilizamos este oxigênio para queimar esses carboidratos. Os carboidratos de alta massa molecular são, por exemplo, as celuloses que quando queimadas geram calor e liberam gás carbônico (Rohatgi-Mukherjee, 1978).

A relevância da fotoquímica também está nas variadas aplicações em ciência e tecnologia. Alguns exemplos de sínteses fotoquímicas viáveis industrialmente são: (i) síntese da vitamina D₂ a partir do ergosterol isolado por leveduras, (ii) síntese de cubanos que são agentes antivirais, (iii) síntese industrial de caprolactama, o monômero do Nylon 6, (iv) fabricação de solventes de limpeza, inseticidas e aromáticos halogenados (usados como intermediários sintéticos) para fotocloração e (v) síntese de antioxidantes por fotosulfonação (Cox e Kemp, 1971).

Os fenômenos fotofísicos de fluorescência e fosforescência têm encontrado várias aplicações em tubos de luz fluorescente, raios-X e telas de TV, luminescentes para relógios, branqueadores ópticos para tecidos, tintas de anúncios para permitir maior brilho, detecção de micro-rachaduras de metais trabalhados, para traçar o curso de rios subterrâneos, ou como marcador de seqüenciamento de DNA e de moléculas (Rohatgi-Mukherjee, 1978).

Uma aplicação revolucionária consiste na utilização de estados eletronicamente excitados na tecnologia de lasers, substituindo os elétrons geradores por fótons. Lasers são fontes intensas de radiação monocromática. Também se utiliza a fotoquímica para estudar os diversos fenômenos envolvendo processos de decaimento não radiativo da energia excitacional.

O ímpeto adicional para o estudo das reações fotoquímicas é a crise energética. Pesquisas no intuito de coletar, converter e estocar a energia solar têm ganho cada vez mais adeptos. O sol mostra-se como uma excelente fonte de energia, especialmente para os países localizados entre os Trópicos de Câncer e Capricórnio, pois além de renovável, provê a terra com imensa quantidade energética. A incidência diária de energia por quilômetro quadrado nessas regiões (Figuras 03 e 04) corresponde a 3000 toneladas de carvão. Se as reações fotoquímicas descobertas forem aplicadas, e dispositivos apropriados forem propostos, metade da energia consumida hoje no mundo poderá ser poupada.

O entendimento dos processos fotofísicos e fotoquímicos é essencial. O curto tempo de vida dos estados excitados, variando entre nano e picosegundos permite o estudo de reações químicas rápidas, modos de transferência de energia e determinação de estruturas moleculares complexas (Wells, 1972).

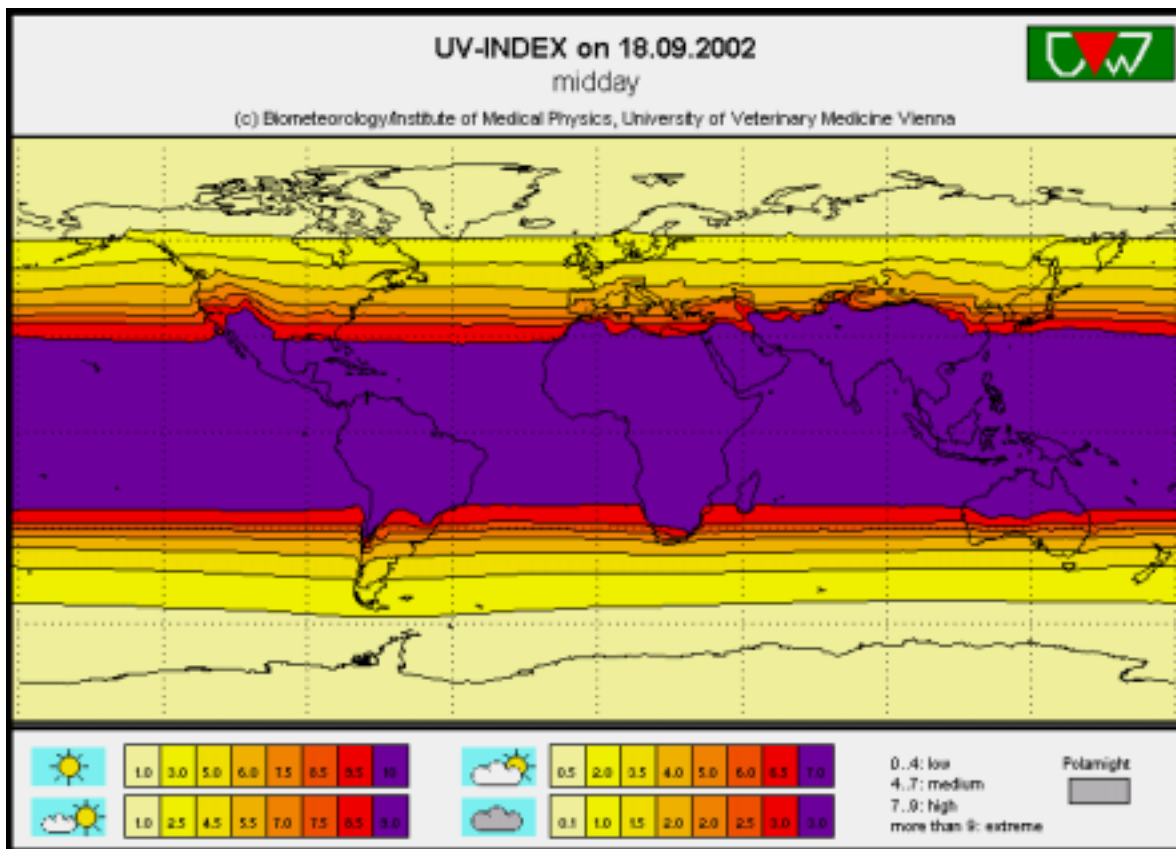


Figura 3. Incidência de luz solar (ultravioleta) sobre a superfície terrestre registrada no dia 17 de setembro de 2002 (UV – Planeta terra, 2002).

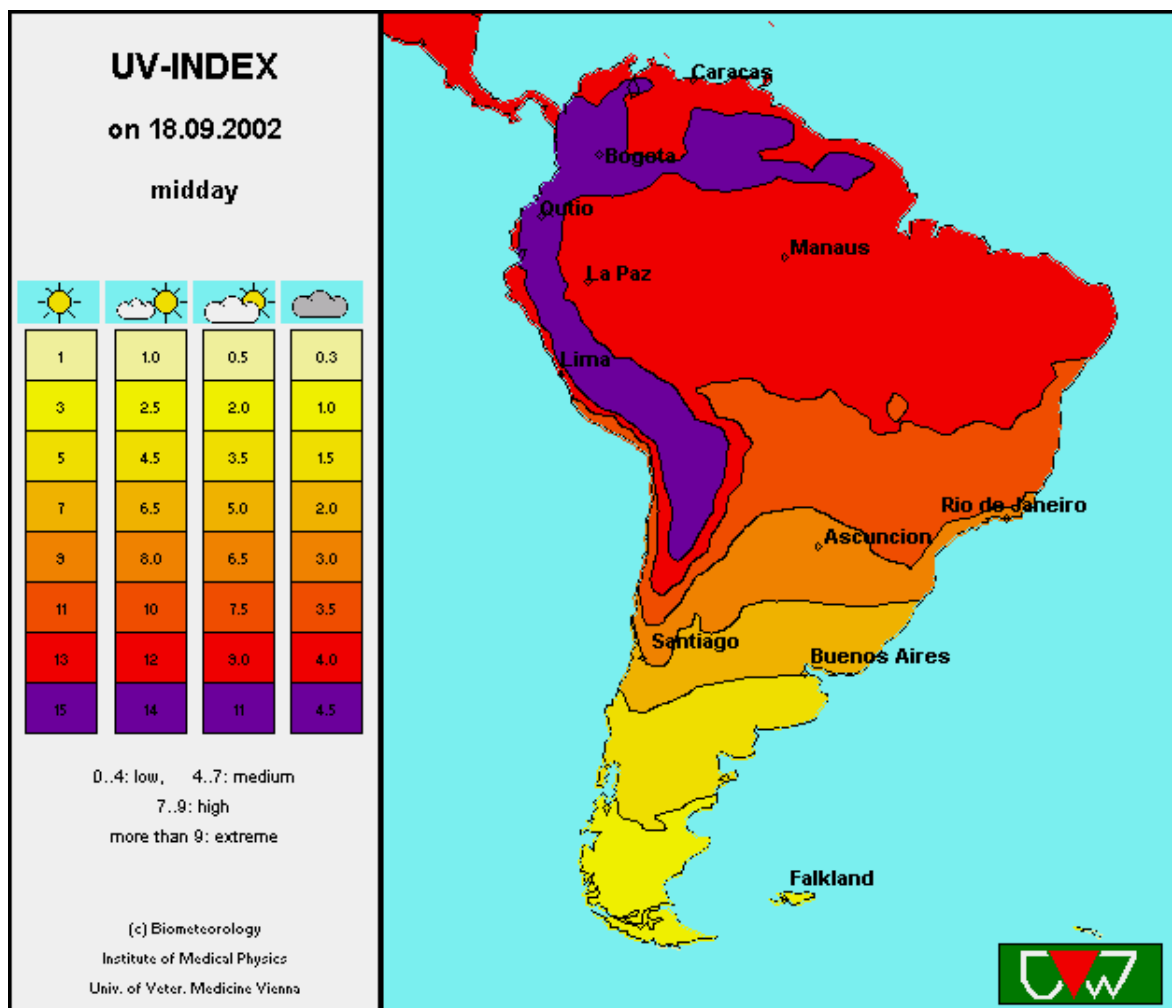


Figura 4. Incidência de luz solar (ultravioleta) sobre a América do sul, registrada no dia 21 de julho de 2001 (UV – América do Sul, 2002).

Antes de 1817, mudanças fotoquímicas tais como, descoloração de materiais, fotossíntese em plantas, escurecimento de haletos de prata, etc. foram observados e estudados quantitativamente. O estudo das leis matemáticas que regiam estes processos foi iniciado por Grotthus e Draper no início do século XIX. Eles observaram que nem toda a luz incidente era efetiva e que a mesma era capaz de promover uma mudança química. O enunciado da primeira lei da fotoquímica, agora conhecida como a lei de Grotthus-Draper, é:

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

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

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

A probabilidade da taxa de absorção é dada pela lei de Lambert-Beer. A lei de Lambert demonstra que a fração de radiação incidente absorvida por um meio transparente é independente da intensidade de radiação incidente e que cada camada sucessiva absorve uma fração igual de radiação incidente (Cundall e Gilbert, 1970). 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 C das espécies absorventes. As duas são combinadas e expressas matematicamente de acordo com a Equação (2):

$$\frac{-dI}{I} = \alpha_v C dl \quad (2)$$

onde α_v é a constante de proporcionalidade, também chamado de coeficiente de absorção, e a quantidade Cdl é a medida da quantidade de grupos cromófilos e substâncias que absorvem por unidade de área da camada, sendo dl , a espessura da camada. Integrando a Equação (2), considerando as condições de contorno: (i) $I=I_0$, quando $l=0$ e (ii) $I=I$, quando $l=l$, teremos:

$$\ln \frac{I_0}{I} = \alpha_v Cl \quad (3)$$

α_v é função da frequência ou do comprimento de onda da radiação. A forma final da expressão é dada na forma de logaritmo decimal:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon_v Cl \quad (4)$$

onde: $\epsilon_v = \alpha_v / 2,303$, é chamado de coeficiente de extinção ou absorvidade molar. A concentração é expressa em moles por litro e l é o caminho óptico da onda em centímetros. I_0 e I são, respectivamente, a intensidade incidente e a intensidade transmitida. A quantidade $\log(I_0/I)$ é conhecida como densidade ótica ou absorbância. Quando mais de um componente absorve a radiação, a densidade ótica é $\sum_i \epsilon_{v_i} C_i l$, onde ϵ_{v_i} é o coeficiente de absorbância para a

frequência ν_i do i -ésimo componente com concentração C_i , assumindo o caminho ótico igual à unidade.

Entre 1912 e 1925 Warburg e Bodenstein esclareceram a confusão 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 por reações químicas (Rohatgi-Mukherjee, 1978).

Para expressar a eficiência de uma reação fotoquímica, o rendimento quântico ϕ , conceito introduzido por Einstein que pode ser aplicado a qualquer processo, físico ou químico, que envolva absorção de luz, é definido como:

$$\phi = \frac{\text{número de moléculas decompostas ou formadas (que reagem)}}{\text{número de quantas absorvidos}} \quad (5)$$

A partícula é definida por sua massa m e seu momento p ou energia E . A natureza da luz como uma partícula é visualizada na forma de um pacote de onda ou um quantum de radiação, cuja energia é dada pela relação $\mathbf{E} = h\nu$, onde h é a constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s). Um quantum de radiação é chamado de fóton. A energia de um fóton também é dada pela Equação de Einstein, $\mathbf{E} = mc^2$, onde m é a massa de um fóton e c é a velocidade da luz no vácuo. Combinando estas duas equações teremos:

$$mc = \frac{h\nu}{c} = \text{momento de um fóton} \quad (6)$$

O conceito de quantum foi introduzido por Max Planck em 1900 para explicar a distribuição de energia irradiada sobre um corpo negro em equilíbrio térmico com suas vizinhanças. A idéia de que a luz viaja sob a forma de fótons foi originada por Einstein em 1905.

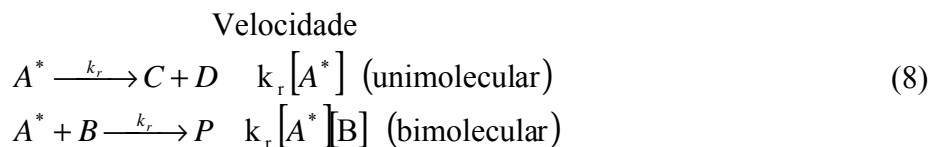
Em 1924, De Broglie enfatizou a natureza dual da matéria e obteve uma expressão similar para a luz como uma onda na qual o comprimento de onda λ de De Broglie para uma onda eletrônica é relacionado com o momento p da partícula pela constante de Planck h . Expressando p em termos de energia do sistema, teremos:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m(E - V)}} \quad (7)$$

Onde E é a energia total e V é a energia potencial.

Para uma molécula fotoexcitada, o tempo permitido para uma reação ocorrer é da ordem do tempo de vida do estado excitado particular, ou menor ainda quando a reação tem que competir com outros processos fotofísicos.

A fotoreação pode ser unimolecular tal como a fotodissociação e a fotoisomerização ou pode precisar de outra molécula, usualmente não excitada, do mesmo tipo ou diferente e conseqüentemente bimolecular. Se o processo primário gera radicais livres, estes radicais poderão dar continuidade ao processo secundário mesmo na escuridão.



A Equação (8) demonstra as reações uni e bimoleculares. Uma reação unimolecular ocorre quando um fóton age sobre uma molécula, promovendo a formação de um radical livre, enquanto na reação bimolecular ocorre, quando grandes intensidades de luz, como um laser, por exemplo, agem sobre uma molécula, gerando mais de um radical. Nestes casos, o rendimento quântico será superior a unidade.

A radiação necessária para produzir um estado eletrônico excitado altera a reatividade das moléculas, e diversos podem ser os processos pelos quais estes elétrons interagem com o meio, promovendo algum tipo de reação (Rohatgi-Mukherjee, 1978):

- (1) A fotodissociação ocorre quando o elétron da camada de valência está num estado excitado, o que torna mais fácil a extração do mesmo. As energias necessárias são menores para o estado excitado que para o estado fundamental, a molécula pode ser mais facilmente dissociada.
- (2) Devido ao princípio de Franck – Condon, os diferentes modos vibracional e rotacional podem ser excitados e podem levar a reações, que normalmente não ocorrem no estado fundamental (isomerização de valência).
- (3) O elétron excitado é usualmente de uma órbita mais externa, freqüentemente tendo uma menor interação eletrônica como o núcleo, e então, fica mais fácil de ser abstraído por um reagente eletrofilico (fotooxidação). Reações de fotooxidação em ausência de oxigênio molecular ou nas quais este não participa são mais bem descritas como reações fotoquímicas de oxi-redução, nas quais uma molécula doadora (D) excitada eletronicamente transfere elétrons para uma molécula receptora (A), o agente oxidante, conforme a Equação (9).



(4) Nos compostos inorgânicos ou complexos com sistema de valência variável, uma reação redox pode ocorrer por processos de transferência de elétrons intramolecular ou intermolecular (reações redox).

2.2. Os Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm-se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de vários efluentes e até matrizes ambientais contaminadas (Nadtochenko & Kiwi, 1998; Bolton et al., 1995). Os processos oxidativos avançados são usados para efluentes que não são facilmente tratados química ou biologicamente (Pérez et al., 2002), e até mesmo na descontaminação do ar (Bolton et al., 1995).

A grande vantagem desses processos reside no fato de serem destrutivos, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação com carvão ativo, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica, mas sim, degradado através de uma série de reações químicas (Ince, 1999; Crittenden et al., 1997).

Os POAs são tratamentos que se baseiam na geração in-situ de oxidantes químicos altamente potentes e não seletivos, tais como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), poderosos oxidantes ($E^0=2,8\text{V}$), capazes de reagir com, praticamente, todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos (Bolton et al., 1995; Pignatello, 1992). Estes processos vêm-se destacando no tratamento de matrizes contaminadas com substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes, tais como os organoclorados e derivados de petróleo (Kong, Watts & Choi, 1998), levando à formação de intermediários mais biodegradáveis (Miller et al., 1996), e muitas vezes à total mineralização, ou seja, tendo como produtos finais do tratamento CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (Muszkat, Bir & Feigelson, 1995). Entretanto, a eficiência desses processos é reduzida na presença de altas concentrações de compostos seqüestradores de radicais $\bullet\text{OH}$, como o carbonato, o bicarbonato e o íon cloreto (Nadtochenko & Kiwi, 1998; Martyanov, Savinov & Parmon, 1997; Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000).

Em geral, os processos oxidativos avançados usam luz ultravioleta, com λ de no mínimo 254 nm de comprimento de onda, na presença de oxidantes ou semicondutores para gerar as espécies radicais reativas como $\bullet\text{OH}$ e $\text{HO}_2\bullet$ (Topudurti et al., 1998; Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000).

O alto consumo de energia elétrica para as lâmpadas UV, e o alto custo dos reagentes químicos, em comparação com tratamentos convencionais, são problemas comuns em todos os POA's (Pérez et al., 2002), porém quando levamos em conta a relação custo-benefício, podemos argumentar em favor da competitividade dos POAs frente a processos físico-químicos tais como floculação, adsorção e coagulação eletroquímica (Ince, 1999).

Existem diversos processos que são classificados como POAs: os processos homogêneos com e sem irradiação de luz, tais como fotólise (O_3/UV), (H_2O_2/UV), ou ambos (Kiwi, Lopez & Nadochenko, 2000, Pérez et al., 2002) e as reações de Fenton (Fenton, 1894) e foto-Fenton (Moraes et al., 2001; Teixeira et al., 2001; Will et al., 2001b).

Existe também a fotocatalise heterogênea usando semicondutores, por exemplo, UV/TiO_2 (Percherancier, Chapelon & Pouyet, 1995; Rideh et al., 1997). A Tabela 1 mostra os principais processos homogêneos e heterogêneos que fazem uso do radical hidroxila como oxidante.

Além destes podem ser citados a oxidação química com hipoclorito (Szpyrkowicz, Juzzolino & Kaul, 2001); irradiação direta do contaminante ou fotólise; irradiação com feixe de elétrons, raios-X ou raios gama; descarga elétrica não-térmica; oxidação com água supercrítica (Ding et al., 1996); oxidação catalítica por via úmida (Luna, 2000); irradiação ultrasônica (sonólise) ou cavitação eletrohidráulica. Estas tecnologias envolvem diferentes métodos de ativação para a geração do oxidante e podem utilizar mecanismos diferentes para destruição de compostos orgânicos (Bolton et al., 1995).

Tabela 1. Sistemas de tratamento por POA's homogêneos e heterogêneos com e sem irradiação de luz (Huang, Dong & Tang, 1993).

Homogêneos com Irradiação	<i>Homogêneos sem Irradiação</i>	<i>Heterogêneos com Irradiação</i>
O_3/UV	O_3/H_2O_2	Catalisador/UV
H_2O_2/UV	O_3/OH^-	Catalisador/ H_2O_2/UV
$O_3/ H_2O_2/UV$	H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)	
$H_2O_2/Fe^{+2}/UV$ (foto-Fenton)		

2.2.1. Processos Heterogêneos

Vários semicondutores têm sido utilizados como catalisadores nos POAs heterogêneos, dentre os quais o dióxido de titânio tem demonstrado ser o mais adequado pela sua eficiência, estabilidade, atoxicidade e insolubilidade em água (Percherancier, Chapelon & Pouyet, 1995).

A fotocatalise heterogênea utilizando o semicondutor TiO_2 tem sido amplamente estudada para a descontaminação ambiental e o tratamento de efluentes industriais líquidos (Nogueira & Jardim, 1996) e gasosos (Alberici & Jardim, 1997). O mecanismo de ação baseia-se na absorção pelo TiO_2 de fótons com energia suficiente para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, gerando sítios oxidantes (lacunas) na banda de valência. Estas lacunas possuem potenciais capazes de oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor produzindo radicais hidroxila, que por sua vez desencadeiam as reações de oxidação que resultam na destruição dos compostos orgânicos presentes no meio. Os elétrons promovidos para a banda de condução podem migrar para a superfície do catalisador gerando sítios redutores capazes de reduzir o oxigênio ou água a radicais superóxidos. O esquema que descreve o processo fotocatalítico que desencadeia as degradações está apresentado na Figura 5.

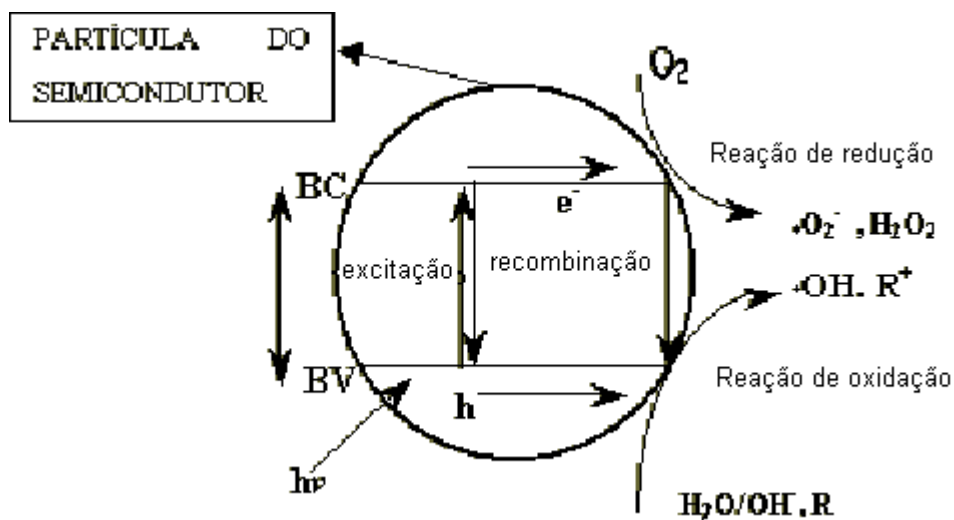


Figura 5: Esquema do processo de foto-excitação da partícula de dióxido de titânio que desencadeia as reações catalíticas de oxi-redução.

Diversos são os compostos que, em meio aquoso, sofrem degradação, quando postos em contato com uma superfície de dióxido de titânio, entre eles destacamos os pesticidas, dioxinas, alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, éteres, aminas, tioéteres e mercaptanas, gerando formas não tóxicas (Crittenden et al., 1997).

Entretanto existem algumas limitações no uso do TiO_2 , dentre as quais o seu baixo desempenho perante processos homogêneos, como o foto-Fenton. Martyanov & Savinov (1997) relatam que pode ser até 10 vezes menos eficiente e ter uma taxa inicial de degradação até 50 vezes mais lenta que o processo foto-Fenton. Além disso, compostos oxigenados, tais como fenol, podem reagir na superfície de catalisadores, na presença de oxigênio dissolvido formando espécies poliméricas (Crittenden et al., 1997).

2.2.2. Processos Homogêneos

Os processos homogêneos, como o próprio nome indica, caracterizam-se por ocorrerem numa fase única. Nestes processos, tem-se a utilização de peróxido de hidrogênio e/ou ozônio (de acordo com a Tabela 1) e do Reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) como geradores de radicais, na presença ou na ausência de irradiação luminosa.

Os processos que utilizam o ozônio têm sido muito estudados para o tratamento de efluentes industriais e águas potáveis, uma vez que este tratamento, além de destruir as moléculas de contaminantes, possui um alto poder de desinfecção, sendo também capazes de eliminar os microorganismos patogênicos presentes. Nestes processos os radicais hidroxila são gerados pela decomposição do H_2O_2 através da fotólise do ozônio segundo as reações:



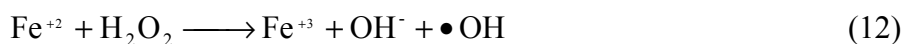
As principais desvantagens apontadas para estes processos são a dificuldade de transferência de uma massa significativa de ozônio gasoso para a fase líquida e o alto custo deste reagente. Além disso, a geração de ozônio deve ser muito bem controlada para que o mesmo seja totalmente consumido no processo ou este deve ser realizado em sistema fechado, uma vez que o ozônio pode causar danos ao meio ambiente e/ou a saúde humana devido ao seu alto poder oxidante.

O processo UV/H₂O₂ tem as mesmas premissas que o processo UV/O₃, porém, tem uma vantagem adicional, pois não é adicionado um reagente com custo de geração tão alto (quanto o ozônio), visto que o peróxido é oxidado pela luz de acordo com a Equação (11), sendo este bem menos estável que o ozônio (Ince, 1999).

O limitante tecnológico de utilização destes processos é a inviabilidade de utilização de radiação solar, pois os mesmos necessitam de radiação de baixo comprimento de onda (em torno de 250 nm), deficiente na radiação solar que chega até a Terra (Martyanov & Savinov, 1997).

O uso do processo UV/H₂O₂/O₃ promove uma maior degradação de compostos orgânicos, quando comparado com os processos UV/H₂O₂ e UV/O₃ isolados (Ince, 1999; Pérez et al., 2002).

O poder oxidante do reagente de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) é atribuído aos radicais hidroxila provenientes da reação de oxi-redução entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio em meio ácido, de acordo com a Equação (12) (Krutzler et al., 1999; Kim & Vogelpohl, 1998):

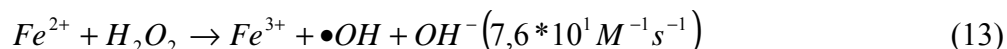


Este reagente tem sido estudado no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos dos mais diversos, na presença e ausência de iluminação, sendo observado um forte aumento no poder oxidante quando combinado à radiação UV ou UV-visível. Este processo é conhecido como Foto-Fenton (Sun & Pignatello, 1993; Faust & Hoigné, 1990).

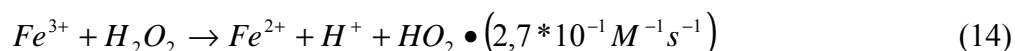
A desvantagem da reação de Fenton reside no fato de que este não possui uma ação prolongada, cessando tão logo todo o peróxido tenha sido decomposto, necessitando de quantidades estequiométricas de H₂O₂ e íon ferroso. Caso seja oxidado todo o íon ferroso, a reação também deverá cessar, sendo o ferro, o reagente limitante neste caso. Isto pode levar à formação de muitos intermediários que podem persistir no meio. O processo requer um pH específico (3,0) para que ele ocorra com eficiência (Chen, Rulkens & Bruning, 1997), o que muitas vezes é difícil de ser obtido em matrizes ambientais ou pode causar perturbações ainda mais graves que a própria contaminação em si. Por fim, deve-se ter cuidado com a quantidade de ferro ao final do processo, pois o mesmo é um contaminante em potencial. A quantidade máxima de ferro que pode ser lançada em aquíferos é de 15 ppm, segundo a resolução número 20 do CONAMA (CONAMA 20, 2002)

2.3. O processo foto-Fenton

A Reação Fenton térmica é eficiente para a remoção de poluentes orgânicos, mas requer quantidades estequiométricas de íon ferroso (Fe^{2+}) (Giroto, 2002). Esta reação é retardada após a conversão de íon ferroso a íon férrico (Fe^{3+}), de acordo com a Equação (13) (Henle, Luo & Linn, 1996).



O íon férrico produzido nesta reação, pode ser reduzido a Fe^{2+} (Giroto, 2002; Henle, Luo & Linn, 1996).



As velocidades destas reações foram determinadas por Henle, Luo & Linn, 1996. Esta etapa do processo é a mais lenta, e acaba sendo o passo determinante da cinética global.

A reação de Fenton em presença de luz UV e/ou visível aumenta a taxa de produção de radicais hidroxila, acelerando a taxa de degradação de poluentes orgânicos (Rossetti, Albizzati & Alfano, 2002). Neste caso o processo passa a ser chamado de foto-Fenton ou reação Fenton foto-assistida (Giroto, 2002). Isto ocorre porque os íons férricos produzidos na Equação (13), são reduzidos, por fotólise, a íons ferrosos, de acordo com a Equação (15) (Henle, Luo & linn, 1996). Esta reação, por sua vez é muito rápida, e a redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} passa a não ser o passo determinante da reação, promovendo uma considerável aceleração do processo.

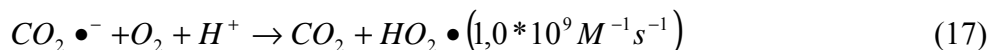
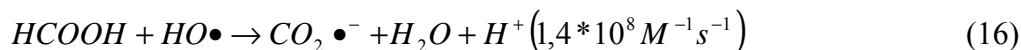


Segundo Krutzler & Bauer (1999), o processo de oxidação foto-Fenton faz uso do alto potencial de oxidação do radical hidroxila (2,8 V), que é bem maior do que o apresentado por outros agentes oxidantes, tais como: H_2O_2 (1,78 V) e O_3 (2,07 V). Devido a este fato, o processo foto-Fenton vem sendo aplicado na degradação de compostos altamente tóxicos e refratários, alcançando, por muitas vezes, uma completa mineralização (Braun & Oliveros, 1997; Sýkora et al., 1997).

Outra vantagem da irradiação de luz, é que o radical hidroxila gerado na Equação (15) é bem mais reativo que o radical $HO_2 \bullet$ gerado pela Equação (14) (Nadtochenko & Kiwi, 1998).

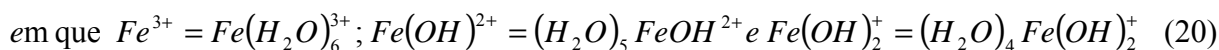
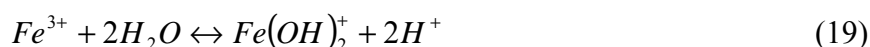
Os radicais hidroxila formados reagem com as espécies orgânicas presentes no meio, por exemplo, ácido fórmico, promovendo a oxidação das mesmas de acordo com as Equações (16) e

(17) (Rossetti, Albizzati & Alfano, 2002). Os mesmos autores determinaram as velocidades de reação.



O mecanismo que envolve o processo foto-Fenton é formado por inúmeras reações elementares com diversos radicais e formação de complexos de ferro com a água, compostos orgânicos intermediários do processo e outros interferentes (Rossetti, Albizzati & Alfano, 2001).

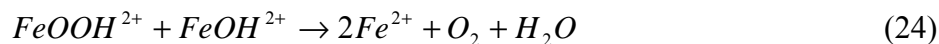
O ferro III em estado sólido não sofre fotólise (Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000). Estes autores sugerem que o ferro III forma complexos em meio aquoso (18, 19, 20).



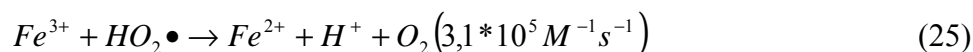
Estes complexos, por sua vez, sofrem fotólise, gerando radicais hidroxila e íons ferrosos (21, 22).



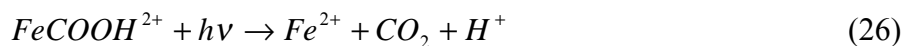
Outras reações de menor importância também participam do processo, promovendo a redução de ferro III a ferro II, gerando radicais hidroperóxido (23) e oxigênio molecular (Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000).



Os radicais hidroperóxido, além de atacarem a substância orgânica, também reduzem o íon férrico a íon ferroso (Henle, Luo & linn, 1996)



Nadtochenko & Kiwi (1998) sugerem que a luz é capaz de promover fotólise mesmo em complexos de ferro III com orgânicos (26).



As seguintes suposições são ditas verdadeiras no processo de fotodegradação: (i) a aproximação para estado estacionário pode ser aplicada para radicais altamente reativos, tais

como $\bullet OH$ e $HO_2 \bullet$; (ii) as reações de terminação radical-radical têm velocidades semelhantes às velocidades das reações de propagação, (iii) a concentração do íon ferroso é mantida constante durante o tempo de reação e (iv) a concentração de oxigênio está sempre em excesso (Rossetti, Albizzati & Alfano, 2002).

Toda esta complexidade gera inúmeras dificuldades para o estudo da cinética destas reações. O mecanismo de oxidação de poluentes orgânicos tem sido tratado como um mecanismo de radicais (Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000). O processo não segue uma ordem de reação definida (Nadtochenko & Kiwi, 1998; Wang & Lemley, 2001; Giroto, 2002). Isto reforça as teorias de que reações fotoquímicas não podem ter sua cinética estudada por modelos de reações térmicas.

A importância do pH neste sistema é altamente relevante na taxa de degradação e eficiência do processo. A formação de radicais hidroxila para pH maior que 4 é improvável (Gallard, de Laat & Legube, 1998). Em valores de pH superior a 4 o cloreto férrico, o ferrioxalato de potássio e outros sais de ferro III são convertidos a hidróxido de ferro (Martyanov & Savinov, 1997). A baixa atividade observada, neste caso, pode ser explicada pela formação do precipitado $Fe(OH)_3$ (Pérez et al., 2002).

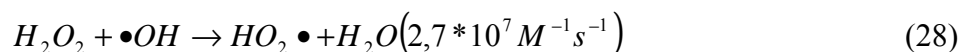


Em concordância com esta equação, observa-se a formação de pequenas quantidades de um sólido marrom, que eventualmente dissolve em meio ácido. Este precipitado não sofre fotólise, o que reduz a taxa da reação (Utset et al., 2000).

No processo foto-Fenton, um problema é a subsequente remoção de íons ferro. O uso de grandes quantidades de solução de ferro tem um aspecto negativo, que é a necessidade de remoção do ferro excedente ao final do processo, para evitar contaminação por este metal (Pérez et al., 2002; Martyanov & Savinov, 1997). Uma forma de promover a retirada é aumentando o pH do meio, promovendo a precipitação do ferro sob a forma de hidróxido e filtrando o precipitado formado.

A concentração de H_2O_2 também motiva preocupação e estudos, visto que a partir deste são gerados os radicais hidroxila essenciais ao processo. O peróxido de hidrogênio, em altas concentrações, é um conhecido “seqüestrador” de radicais hidroxila, dificultando o processo de oxidação (Ince, 1999; Henle, Luo & linn, 1996), porém, este deve estar em concentração suficiente para promover a geração de um número razoável de radicais hidroxila, que possam

promover a degradação do compostos orgânicos, mesmo em presença de interferentes como cloretos e sulfatos (Nadtochenko & Kiwi, 1998). Este aspecto (interferentes) será mais bem discutido, posteriormente.



As reações fotoquímicas, em geral, são reações muito rápidas, o que torna muito difícil medir a influência da temperatura neste processo, porém, a mesma parece ser diretamente proporcional, ou seja, quando se aumenta a temperatura aumenta a velocidade de reação, porém com pouca influência (Wang & Lemley, 2001).

2.4. Reatores fotoquímicos

2.4.1. Reator com luz artificial (lâmpada UV)

A montagem experimental (Figura 6) consiste em um reator fotoquímico anular com volume líquido de 1 L. A fonte de radiação usada é uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (450 W), a qual está posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma camisa de borossilicato, por onde circula água com a finalidade de resfriar a lâmpada. O reator fotoquímico foi conectado a um tanque de recirculação, também encamisado, sendo a temperatura controlada por meio de um banho termostático e monitorada por um termopar, mergulhado no tanque de mistura. Nos experimentos realizados foram utilizados dois tanques, um de 2,5 L e um de 1,5 L de volume útil.

2.4.2. Reator solar tipo filme

Para verificar a possibilidade de fotodegradar os hidrocarbonetos derivados da gasolina em água utilizou-se um reator solar tipo filme descendente (Figura 7). Este reator recebe a radiação sobre uma superfície por onde passa um filme líquido do efluente, que é bombeado do tanque de mistura até esta chapa. A inclinação do reator nos experimentos realizados foi de 15°, embora a melhor inclinação para a realização de experimentos na cidade de Natal é de 5°42'. Utilizou-se a inclinação de 15° com o intuito de garantir um filme descendente mais uniforme. O

processo ocorre de maneira semelhante ao reator lâmpada, com a vantagem de utilizar a radiação incidente do sol, promovendo uma economia de energia considerável. A Tabela 2 apresenta as principais vantagens e desvantagens dos reatores fotoquímicos.

Tabela 2. Principais vantagens e desvantagens dos reatores fotoquímicos

Tipo de reator	vantagens	Desvantagens
Reator com luz artificial (tipo lâmpada)	Alta eficiência do processo foto-Fenton, devido à manutenção de radiação UV constante; Possibilidade de controle de temperatura; Maior rendimento;	Alto custo de energia elétrica para manutenção da lâmpada UV; Baixo volume tratado; Alto custo da lâmpada UV e da fonte;
Reator solar tipo filme	Baixo custo; Fácil operação; Possibilidade de aumento de escala;	Possível risco de saúde, devido a utilização da lâmpada; Rendimento menor; Operação impossível quando o dia estiver nublado ou chuvoso; Pouco controle sobre o processo;

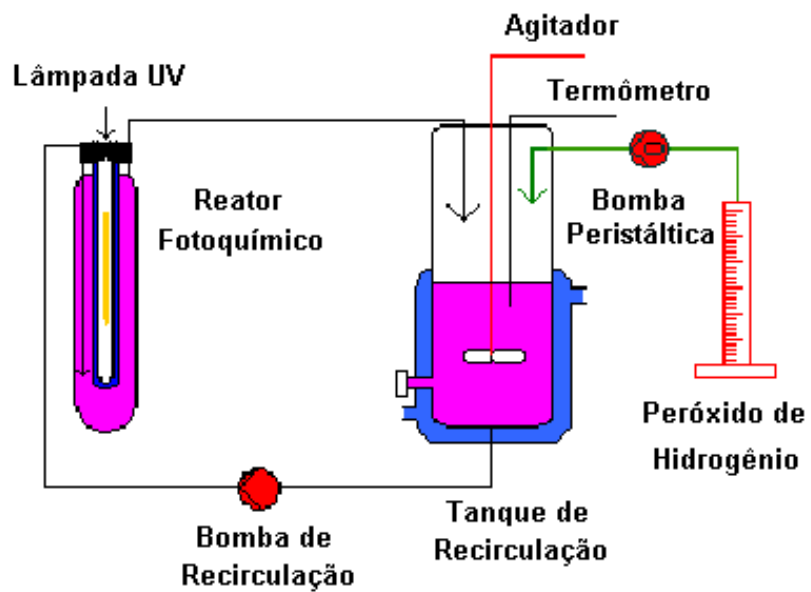


Figura 6. Esquema do reator fotoquímico tipo lâmpada (luz artificial)

Esquema do reator do tipo filme descendente:

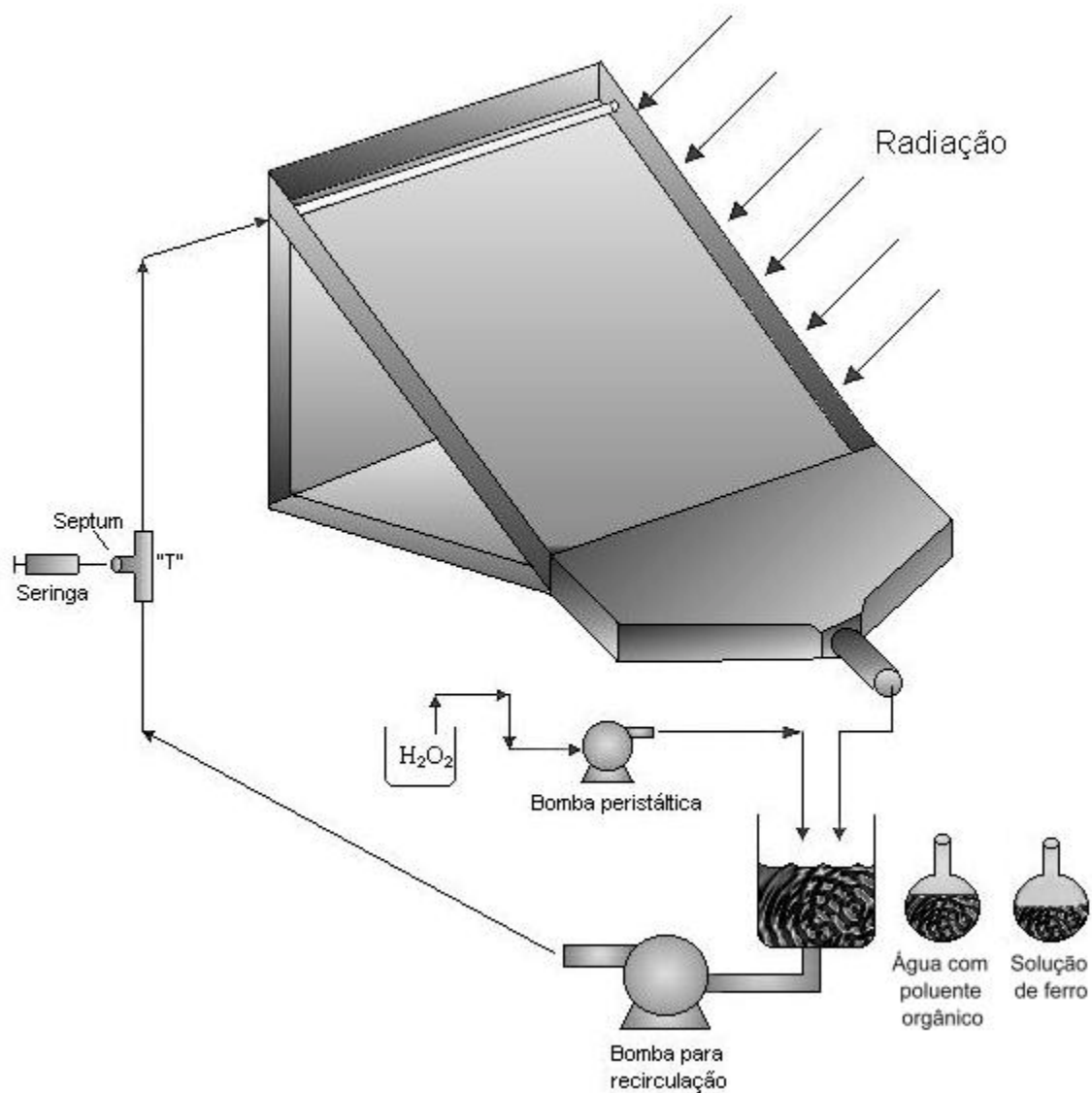


Figura 7. Reator solar tipo filme descendente

2.5. A solubilidade de hidrocarbonetos em água (efeito da acomodação) e a contaminação de solos e recursos hídricos

Uma importante classe de poluentes orgânicos consiste nos hidrocarbonetos derivados do petróleo. É bastante comum a ocorrência de contaminação dos solos onde ficam situados os tanques de estocagem de gasolina, normalmente localizados no subsolo dos postos de distribuição, onde os vazamentos são freqüentes devido à corrosão destes tanques ou ao rompimento das tubulações de bombeamento. Atualmente a legislação obriga que esses tanques tenham duas camadas de aço, para evitar este tipo de problema, porém 95% dos postos não atendem esta obrigatoriedade. O método de remediação mais comum é a escavação seguida por aterramento ou incineração. No primeiro caso, há apenas a remoção do poluente sem a destruição do mesmo. Já no segundo caso, pode-se verificar a sua destruição, porém normalmente ocorre uma poluição secundária, ocasionada pelos produtos de combustão, tal como o monóxido de carbono. Uma solução para este problema vem sendo a remediação “*in situ*” com o uso da reação de Fenton (Kong, Watts & Choi, 1998 e Watts et al., 2000).

Outra forma de poluição, ocasionada por hidrocarbonetos derivados do petróleo, ocorre durante o seu processo de extração das bacias sedimentares, pois um grande volume de água é utilizado para expulsar o petróleo destes locais. A massa líquida segue para a refinaria, passando por um separador eletrostático, onde os hidrocarbonetos do petróleo são retidos e enviados para o interior da refinaria. A água, ainda com um alto teor de orgânicos e sulfetos (teores superiores aos permitidos pela resolução CONAMA 20), sofre um tratamento posterior em lagoas de contenção com a adição de polieletrólitos, reduzindo o teor de óleos e graxas (TOG) a níveis inferiores a 20 ppm. Apesar deste tratamento, o efluente ainda não apresenta níveis de emissão para rios, então este é bombeado até o alto mar onde o seu descarte pode ser efetuado de acordo com a legislação ambiental vigente (CONAMA 20). Observa-se que este tratamento, além de não produzir um efluente com baixos níveis de contaminação, ainda acarreta um alto custo energético ocasionado pelo uso de bombas necessárias para o transporte deste efluente até os emissários submarinos.

Os hidrocarbonetos alifáticos têm baixíssima solubilidade em água (a solubilidade varia entre 60ppm para o hexano e 2ppm para o dodecano) (McAuliffe, 1966; Peake & Hodgson, 1967) e daí surge o questionamento de como este pode encontrar-se em quantidades consideráveis em meio aquoso. A resposta reside em um dos principais fenômenos que podem explicar a formação dos campos de petróleo, a chamada acomodação (Peake & Hodgson, 1966),

que consiste na formação de sistemas estáveis, porém, não soluções verdadeiras, que podem acomodar uma quantidade de hidrocarbonetos muito superior ao valor da sua solubilidade. Este fenômeno é influenciado por diversos fatores, tais como: presença de um outro hidrocarboneto, tempo de acomodação e o modo de introdução, temperatura, pH. O Petróleo é constituído de uma grande variedade de substâncias químicas, que são capazes de interagir com moleculares polares e principalmente apolares (Sousa, 1993). A interação pode permitir, que uma pequena quantidade de petróleo esteja em contato íntimo com a água, formando sistemas emulsionados, que podem ser tratados como uma mistura homogênea, em especial, quando se trata de processos industriais, uma vez que a separação destes compostos da água se torna muito difícil, após a sua “acomodação”.

O principal meio de transporte de petróleo é por via marítima, em petroleiros que trafegam entre os países produtores e consumidores. Também é muito comum a utilização de tubulações subterrâneas ou submersas. Os riscos de acidentes nesses meios de transporte existem, principalmente considerando-se a grande quantidade de petróleo cru e de seus derivados no ambiente marinho ou próximo deste, transportado em dutos. O fato é que os derramamentos ocorrem a uma taxa de aproximadamente 3 milhões de toneladas por ano (Mackay & McAulife, 1988).

Atualmente, em caso de derrames, a medida mais comum é recolher o máximo possível em navios tanque e tratar este óleo recolhido. Utilizam-se diversas argilas e esponjas adsorventes com o intuito de livrar o ambiente da contaminação proveniente destes hidrocarbonetos. O resultado disto é que os hidrocarbonetos mais pesados se depositam no fundo do corpo d'água, causando danos ambientais, por muitas vezes irreversível.

No Brasil, nos últimos anos, os acidentes passaram a ser mais freqüentes, devido ao aumento da produção, à falta de manutenção preventiva das tubulações e à drástica redução do quadro de profissionais especializados. A Tabela 3 mostra as quantidades de petróleo derramadas no mar, para uma série de acidentes em diversos lugares do mundo nas últimas 4 décadas.

Tabela 3. Derramamentos de petróleo no mar, ocorridos nas últimas quatro décadas (Nicodem *et al*, 1997; Seymour & Geyer, 1992).

Fonte	Ano	Lugar ou Região	Quantidade (1.000t)
Torrey Canyon	1967	Reino Unido	119
Wafra	1971	África do Sul	65
Metula	1974	Chile	53
Jakdo	1975	Portugal	80
Urquiola	1976	Espanha	108
Hawaiian Patriot	1977	Honolulu	99
Amoco Cadiz	1978	França	227
Atlantic Empress	1978	Trinidade Tobago	280
Ixtoc	1979	Golfo do México	290
Independent	1979	Turquia	93
Castillo de Bellver	1983	África	257
Assnla	1983	Oman	53
Nova	1985	Golfo Pérsico	70
Odyssey	1988	Canadá	132
Exxon Valdez	1989	Alaska/EUA	37
Mega Borg	1990	Galveston, Texas	14
Guerra do Golfo	1991	Golfo Pérsico	1.400
ABT Summer	1991	Angola	260
Haven	1991	Itália	140
Asgean Sea	1992	Espanha	72
Katina	1992	Moçambique	72
Braer	1993	Reino Unido	85
Petrobras	2000	Paraná e RJ/Brasil	4,8

Estima-se que o volume de óleo misturado às águas de produção lançadas ao mar pelas estações de tratamento de águas de produção seja semelhante ao volume lançado anualmente pelos derramamentos (Severino, 1997), com a desvantagem de que este está distribuído no corpo d'água. O petróleo derramado no mar sofre uma série de processos físicos e químicos. Esses processos dependem das condições ambientais no local do derramamento e da época do ano. Os dois processos iniciais são espalhamento e evaporação, que dependem da temperatura, da agitação das ondas e da velocidade dos ventos (Payne & Phillips, 1985).

Do ponto de vista fotoquímico, são dois os principais mecanismos de fotólise dos constituintes do petróleo: via oxigênio singlete e via radical livre (Nicodem et al., 1997; Payne & Phillips, 1985; Steering, 1985; Guedes, 1998), ambos sendo extremamente prejudiciais aos seres vivos microscópicos. Em ambos os casos, são geradas espécies altamente reativas, capazes de agir sobre moléculas orgânicas, inclusive de organismos vivos. Os Plânctons dificilmente sobrevivem em presença de radicais e principalmente de oxigênio singlete. Estudos mostram que um ano após o derramamento de petróleo ocorrido durante a Guerra do Golfo Pérsico em 1991, ainda foram encontrados produtos de oxidação (Erhardt, Gray & Bicego, 1992).

2.6. Redes neurais

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. Tendo em vista este fato determinamos o modelo deste processo utilizando redes neurais artificiais (RNA) (Giroto, 2002).

A origem das RNA é baseada nos modelos utilizados para descrever os neurônios biológicos de animais vertebrados (Kovács, 1996; Haykin, 1994). Elas se compõem de unidades de processamento simples, os neurônios, que calculam determinadas funções matemáticas, em geral não lineares (Braga, Ludermir & Carvalho, 2000).

Os neurônios são compostos basicamente de três partes: o corpo celular ou soma, os dendritos e o axônio (Figura 8). Os dendritos recebem as informações oriundas de outros

neurônios e os conduzem até o corpo celular. No corpo celular a informação é processada e novos impulsos são gerados e transmitidos através do axônio aos dendritos de outros neurônios (Braga, Ludermir & Carvalho, 2000).

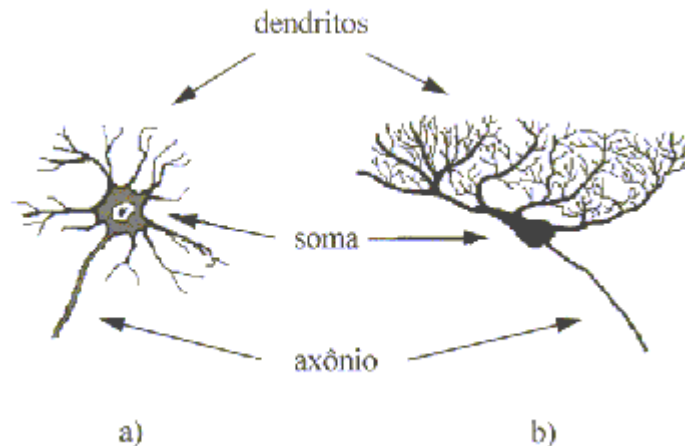


Figura 8. Estrutura básica de um neurônio. a) neurônio da medula espinhal b) neurônio do cerebelo (Giroto, 2002).

O ponto de contato entre o axônio de um neurônio e o dendrito de outro é chamado de sinapse. As sinapses são válvulas capazes de controlar o fluxo de informação entre os neurônios da rede. Os sinais vindos dos neurônios pré-sinápticos são passados para o corpo dos neurônios pós-sinápticos, onde são comparados com outros sinais recebidos pelo mesmo (Braga, Ludermir & Carvalho, 2000). Quando a soma dos impulsos ultrapassa o limiar de excitação do neurônio biológico, este produz um impulso elétrico (Giroto, 2002).

O corpo do neurônio é emulado por uma função simples que soma os valores de cada entrada multiplicada pelo seu peso (soma ponderada) e, o resultado é submetido a uma função de ativação que ‘dispara’ o neurônio artificial se o valor for superior a um limite adotado (Braga, Ludermir & Carvalho, 2000).

As redes neurais representam uma técnica de inteligência artificial que permaneceu pouco estudada por muito tempo, sendo utilizada basicamente no reconhecimento de imagens. Um breve histórico de redes neurais é apresentado por Nelson & Illingworth (1991). Outra referência geral sobre redes neurais pode ser vista no livro de Dayhoff (1990).

As etapas para o desenvolvimento de um modelo de rede neural são: análise do processo e construção da base de dados, configuração de uma estrutura de rede neural e, por último, treinamento ou aprendizado da rede.

2.6.1. Tipos de RNA

Numa rede podemos variar o número de camadas, o número de neurônios e o tipo de conexão entre os neurônios. A conexão poderá ser cíclica (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 acíclica (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 (Giroto, 2002).

As Figuras 9 e 10 mostram duas classes de redes bastante empregadas: a de múltiplas camadas com conexão acíclica (“multilayer feedforward network”) e a recursiva (“recurrent network”), respectivamente.

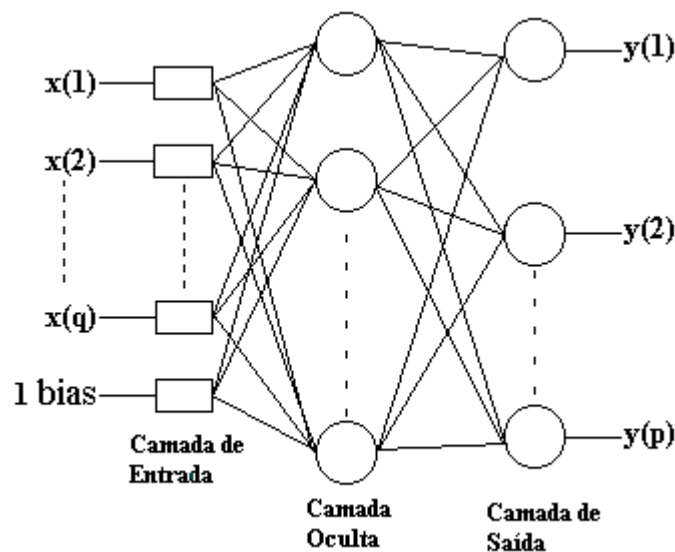


Figura 9. Rede de múltiplas camadas acíclica (“multilayer feedforward network”).

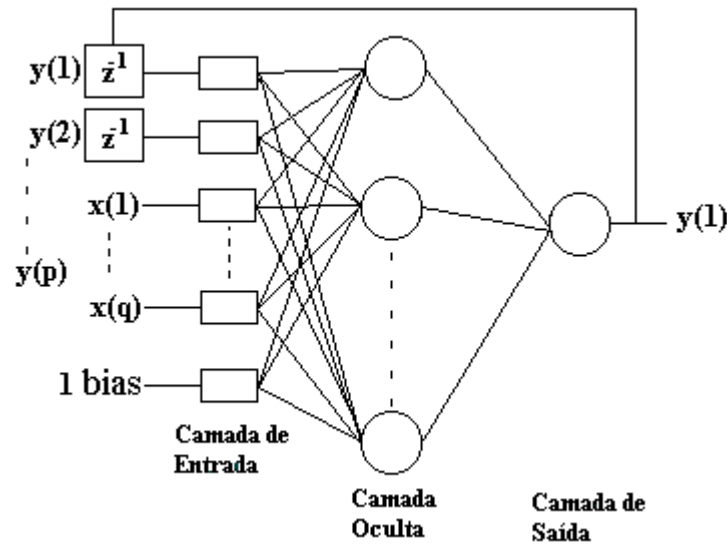


Figura 10. Rede recursiva (“recurrent network”)

2.6.2. Algoritmo de treinamento de redes neurais

A utilização de uma RNA passa inicialmente por um processo de aprendizagem, no qual através de um método de otimização os pesos das conexões entre os neurônios são ajustados e guardam ao final o conhecimento que a rede adquiriu (Giroto, 2002).

A rede neural comumente empregada na modelagem e simulação de processos químicos é a acíclica (feedforward network). Nesta rede, os neurônios de uma camada são conectados a todos os neurônios da camada seguinte. Cada informação que sai de um neurônio de uma camada (i) é ponderada por um dado peso ($W_{i,j}$) e enviada a todos os neurônios da camada seguinte (j). A convergência da rede neural está ligada à melhor escolha possível do conjunto de pesos W . A rede escolhida possui três camadas: a camada de entrada de dados, a camada oculta (“hidden layer”) e a camada de saída. A camada de entrada não efetua nenhum processamento. A fim de diminuir as dificuldades de convergência, todos os dados do conjunto de aprendizagem são normalizados. A Figura 11 apresenta um neurônio de uma camada j da estrutura da rede. A última entrada de valor 1, chamada “bias” (termo do polinômio não vinculado a uma variável de entrada), tem, por analogia, a função do termo independente de uma reta, isto é, se todas as entradas forem zero, a resposta pode ser diferente de zero, devido a este termo.

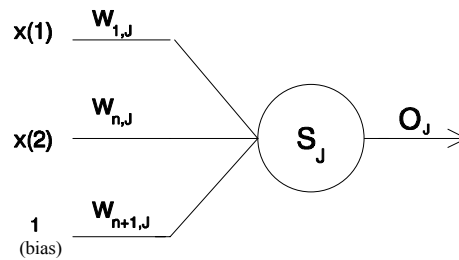


Figura 11. Representação de um neurônio j da estrutura da rede.

Todas as variáveis de entrada X_i são ponderadas com um valor $W_{i,j}$ e somadas, conforme a Equação (29):

$$S_j = \sum_{i=1}^n W_{i,j} X_i + W_{n+1,j} \quad (29)$$

A saída do neurônio, O_j , é, então, calculada a partir da expressão:

$$O_j = f(S_j) \quad (30)$$

A relação entre a entrada e a saída dos neurônios pode ser dada por diferentes funções (Kovács, 1996). Uma das mais utilizadas é a função ativadora sigmoideal, do tipo:

$$f(z) = \frac{1}{1 + e^{-z}} \quad (31)$$

O treinamento de uma rede neural (ou aprendizado) consiste de uma determinação dos pesos, $W_{i,j}$, aplicados sobre as informações entre as camadas de neurônios, 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 rede neural, para todas as saídas da rede (de 1 a p), conforme mostrado na Equação (32).

$$\min(E) = \min \left(\sum_{m=1}^{\gamma} \sum_{k=1}^p (Y_{k,calc}^{(m)} - Y_{k,exp}^{(m)})^2 \right) \quad (32)$$

A minimização freqüentemente exige a apresentação da base de dados à rede por milhares de vezes. Desta forma, depara-se com as mesmas dificuldades associadas à otimização de processos, tais como: convergência, existência de mínimos locais, esforço computacional, entre outras. Para se obter o conjunto de pesos ($W_{i,j}$), é preciso ter, em primeiro lugar, um conjunto de

dados formado por subconjuntos de pares (entrada e saída) do processo, que constituem o conjunto de aprendizado ("learning set"). Este conjunto deve ser montado de tal forma que se contemplem todas as informações relevantes do processo. Tendo esse conjunto de dados, utiliza-se um algoritmo de otimização, a fim de se obter o conjunto de pesos que satisfaça o critério dado pela Equação (32).

O algoritmo mais utilizado para determinar o conjunto de pesos (W) é o de retropropagação ("backpropagation"), que é uma derivação do gradiente descendente (Rumelhart & McClelland, 1986). Este é obtido a partir da minimização do resíduo quadrático (E) com respeito a $W_{i,j}$. Desta forma, o gradiente $\delta E/\delta W_{i,j}$ pode ser calculado e, conseqüentemente, a direção a ser seguida no processo de minimização do resíduo.

Uma característica dos processos químicos é que a maioria deles apresenta fortes não-linearidades, as quais dificultam a obtenção de modelos fenomenológicos, a ponto de, em alguns casos, conseguir-se apenas um modelo extremamente simplificado, válido em condições muito específicas. Assim, as redes neurais surgem como uma técnica interessante devido a sua característica de 'aprender' o que ocorre no processo, podendo-se contornar as dificuldades de obtenção de modelos fenomenológicos. Entretanto, o sucesso da modelagem e controle de processos via redes neurais depende do conhecimento das principais variáveis do processo (selecionar as variáveis que têm influência real sobre o processo em estudo), além de ser necessária uma base de dados que contenha todas as informações do processo e abranja o domínio desejado (ter em mãos o máximo de informação sobre o processo e as variáveis em estudo).

Capítulo III

ESTADO DA ARTE

3. ESTADO DA ARTE

3.1. Processos Oxidativos Avançados

Os Processos de Oxidação Avançados (POA's) vêm sendo estudados há pouco tempo, embora tenham demonstrado alto potencial de utilização na degradação de contaminantes orgânicos não biodegradáveis (Pérez et al., 2002). Estes processos promovem a oxidação e eventual destruição de contaminantes orgânicos em águas poluídas e no ar (Bolton et al., 1995). Os processos oxidativos avançados são baseados em reações de degradação oxidativa pelos radicais $\bullet OH$ e $HO_2 \bullet$ e outros radicais menos importantes (Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000).

Domínguez et al. (1998) sugerem que qualquer substância orgânica pode ser oxidada por processos que fazem uso do radical hidroxila. O alto potencial de oxidação deste radical permite que mesmo moléculas bastante estáveis possam sofrer degradação pela ação deste agente oxidante. Altos percentuais de remoção foram observados para aromáticos e insaturados (Topudurti et al., 1998).

Rossetti, Albizzati & Alfano (2002) sugerem a possibilidade de degradação em escala industrial, utilizando um POA como pré-tratamento e um posterior tratamento por via biológica. Battistoni et al. (2001) estudaram a aplicação de uma planta piloto que tratava efluentes de indústrias alimentícias, de curtumes, tintas e indústrias galvânicas.

A fotocatalise heterogênea tem concentrado seus esforços sobre a utilização do dióxido de titânio como principal semicondutor fotocatalítico. A degradação fotocatalítica de compostos orgânicos tóxicos na superfície de um semicondutor (TiO_2) tem recebido uma atenção especial como um método atrativo para destruir uma variedade de poluentes orgânicos nos efluentes (Rideh et al., 1997).

Martyanov & Savinov (1997) realizaram estudos comparativos entre os processos homogêneos e a degradação fotocatalítica, utilizando dióxido de titânio. Apesar de separação mais fácil, o método fotocatalítico é desvantajoso em relação ao foto-Fenton, por exemplo, devido ao baixo rendimento quando comparado com este. A taxa inicial de reação usando o processo foto-Fenton é até 10 vezes maior que o processo fotocatalítico com dióxido de titânio.

Crittenden et al. (1997) realizaram estudos comparativos entre a adsorção de poluentes orgânicos e a degradação fotocatalítica dos mesmos. Os adsorventes têm a capacidade de Douglas do Nascimento Silva, 10 de outubro de 2002

seqüestrar os poluentes destas águas, porém não destroem a contaminação. A oxidação fotocatalítica heterogênea pode fazê-lo. Crittenden et al. (1997) sugerem também a utilização de POAs na regeneração de adsorventes.

Szpyrkowicz, Juzzolino & Kaul (2001) estudaram a oxidação por hipoclorito, a ozonização, a oxidação eletroquímica e o processo foto-Fenton, na degradação de corantes. Os resultados obtidos com a oxidação por hipoclorito não foram satisfatórios, com redução de cor (turbidez) e DQO em torno de 35%. Na ozonização observou-se uma redução de cor de 90%, porém a DQO, só foi reduzida em 10%,. Experimentos de oxidação eletroquímica, com eletrodo de Ti/Pt-Ir reduziram em 79% a DQO e 90% a cor, e o processo foto-Fenton reduziu em mais de 95% tanto a cor quanto a DQO.

Os POAs apresentam, principalmente, desvantagens econômicas. O alto consumo de energia elétrica e o alto custo dos reagentes químicos são problemas comuns em todos os POA's (Pérez et al., 2002).

O uso de radiação UV dificulta a utilização de radiação solar incidente nestes processos. A fotólise de ozônio ou do peróxido necessita de fótons de baixo comprimento de onda ($\lambda < 310nm$). A fotocatalise heterogênea pode ocorrer com fótons de comprimentos de onda na faixa de $\lambda < 380nm$, e a reação foto-Fenton pode usar fótons com comprimento de onda de até 400 nm (Pérez et al., 2002).

Por este motivo, a utilização dos processos UV/ozônio e UV/peróxido com irradiação solar ficam inviabilizados, porém, a degradação fotocatalítica com TiO_2 e o processo foto-Fenton podem ser utilizados com rendimentos não tão bons quanto o de uma lâmpada de mercúrio (Martyanov & Savinov, 1997).

3.2. Os Processos Fenton e Foto-Fenton

Fenton (1894) publicou um trabalho em que sugeria que o íon ferroso promove a oxidação do ácido tártrico por peróxido de hidrogênio (reação Fenton). Ele identificou que para tal não se faziam necessárias altas pressões, altas temperaturas ou equipamentos complexos.

Quarenta anos depois, Haber & Weiss (1934) propuseram que o radical hidroxila é o oxidante gerado neste processo, e que o mesmo é o responsável pela oxidação do ácido tártrico.

Depois disso, Walling (1975), que estudava o comportamento de radicais em reações químicas, resolveu estudar o comportamento do radical hidroxila perante diversos compostos e estudou a estequiometria da reação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio.

Faust & Hoigné (1990) identificaram a influência da luz sobre o íon férrico em meio aquoso. Descobriram que a irradiação da mistura Fenton com UV próximo e luz visível melhora o rendimento, regenerando o ferro II e fechando o ciclo catalítico que idealmente produz dois radicais hidroxila para cada molécula de peróxido inicialmente decomposto. Além disso, não se faz necessária a adição de quantidades estequiométricas de ferro ao processo.

Pignatello (1992) foi o primeiro a sugerir a utilização da reação Fenton como um método potencial de tratamento de efluentes.

Desde então, diversos efluentes têm sido tratados com o processo foto-Fenton, alcançando, por muitas vezes, uma completa mineralização (Braun & Oliveros, 1997; Sýkora et al., 1997). Aplicações do processo foto-Fenton para eliminar compostos orgânicos resistentes a degradação biológica têm chamado muita atenção na última década (Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000; Nadtochenko & Kiwi, 1998; Wang & Lemley, 2001). Usando esta reação, a mineralização de vários compostos orgânicos em meio aquoso foram estudados: ácido 2,4-diclorofenóxiacético (2,4-D), ácido 2,4,5-triclorofenóxiacético (2,4,5-T), cloreto de metila e metilparationa, tetracloreto de carbono, hexacloroetano, 2-propanol, 2,4,6 trinitrotolueno (TNT) e outros compostos aromáticos (Rossetti, Albizzati & Alfano, 2002).

Henle, Luo & Linn (1996) estudaram as reações intermediárias que ocorrem no processo foto-Fenton, e tiveram seus estudos confirmados e completados por Kiwi, Lopez, & Nadtochenko (2000) e por Rossetti, Albizzati & Alfano (2002). O complexo sistema de reações elementares proposto neste trabalho advém dos estudos apresentados por esses autores.

Wang & Lemley (2001) sugeriram a utilização de eletrodos para substituir os sais de ferro. Este processo é conhecido como tratamento Fenton eletroquímico.

O LSCP tem pesquisado a aplicação da reação foto-Fenton para diversos poluentes orgânicos, como silicone, álcool polivinílico, fenol, herbicidas, resíduos de filmes fotográficos, hidrocarbonetos derivados da gasolina, do diesel, e do petróleo, entre outros. Além disso, pode-se destacar um esforço de pesquisa considerável, no intuito de melhorar o desempenho dos reatores que fazem uso de luz solar.

3.2.1. A Influência do pH

O processo foto-Fenton é bastante adequado a reações homogêneas, tendo como maior problema a necessidade de se processar a reação em meio ácido (Chen, Rulkens e Bruning, 1997), trazendo custo de acidificação antes do processo e posterior neutralização do meio.

A importância do pH neste sistema é altamente relevante na taxa de degradação, pois os íons ferro começam a precipitar, na forma de hidróxidos, a um pH superior a 4 (Martyanov & Savinov, 1997; Pérez et al., 2002). Chen, Rulkens e Bruning (1997) encontraram como valor ótimo do pH=3,5, na degradação do hidrocarboneto aromático fenol.

A formação de radicais hidroxila para pH maior que 3 é questionada, sugerindo que o responsável pelo ataque aos compostos orgânicos é um complexo de ferro com o peróxido (Gallard, de Laat & Legube, 1998). A mistura Ferro (III) + H₂O₂ tem mostrado absorção de fótons em comprimentos de onda de 550 nm (Pignatello, Liu & Huston, 1999), com velocidades muito inferiores à do processo foto-Fenton.

3.2.2. A Influência dos Interferentes

Os interferentes são substâncias que competem com o radical hidroxila durante o processo. Entre eles podemos destacar: H₂PO₄⁻ (Lu, Chen & Chang, 1997) que forma complexos estáveis com o ferro; o ácido oxálico (Nadtochenko & Kiwi, 1998) que compete com os radicais hidroxila do meio, o mecanismo não foi bem investigado ainda; o próprio peróxido em excesso (Ince, 1999), que reage com o radical hidroxila, consumindo-o do meio; o íon sulfato (Nadtochenko & Kiwi, 1998) e o íon cloreto (Martyanov & Savinov, 1997; Nadtochenko & Kiwi, 1998; Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000) que reduzem o percentual de degradação do processo foto-Fenton.

A influência do íon cloreto parece ser a mais forte, obtendo-se resultados menos expressivos de degradação. Segundo Nadtochenko & Kiwi (1998) o íon cloreto ataca o radical hidroxila segundo a equação 33.



A reação do íon cloreto com o radical hidroxila é mais rápida que qualquer outra reação do processo com exceção da fotólise do ferro III (Nadtochenko & Kiwi, 1998).

Hidrocarbonetos clorados são observados como produtos durante a reação Fenton e o processo foto-Fenton na presença de Cl^- . Com a irradiação (foto-Fenton) observa-se uma diminuição da quantidade de compostos orgânicos clorados em solução (Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000).

A explicação para isto é que radicais cloro são formados durante o processo e atacam os orgânicos, gerando organoclorados. Estes radicais cloro são formados a partir da fotólise de complexos do íon cloreto com o ferro III.



A Tabela 4 apresenta dados experimentais que comprovam a existência destes complexos e sua influência sobre o processo. Os dados mostram que, quando o íon cloro está presente este formará um complexo com o ferro III, interferindo de forma negativa no processo

Tabela 4. Influência do íon cloreto no processo foto-Fenton

Exp.	$[Fe(C_2O_4)_3]_0$	Cl^-	Fe^{3+} %	$Fe(OH)^{2+}$ %	$Fe(OH)_2^+$ %	$FeCl^{2+}$ %	$FeCl_2^+$ %
A	1,0 mM	0,0 M	98,10	1,86	$2,45 \cdot 10^{-5}$	0,00	0,00
B	0,5 mM	0,1 M	63,60	1,21	$1,59 \cdot 10^{-5}$	33,80	1,16

Os experimentos A e B foram realizados em pH 1. (Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000)

3.2.3. A Influência da Radiação

A radiação é imprescindível para o processo foto-Fenton, pois a ausência de fótons diminui consideravelmente o rendimento do processo. No caso de reatores com lâmpadas UV, fica devidamente comprovado que estes devem ser anulares, pois recebem a radiação por igual em todos os pontos do reator (Serrano & Lasa, 1997).

Nadtochenko & Kiwi (1998) realizaram experimentos de fotodegradação, com processo foto-Fenton, de xilidina, em laboratório, utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de mercúrio de média pressão (450 W) e uma lâmpada que simula a irradiação solar (lâmpada Douglas do Nascimento Silva, 10 de outubro de 2002

Suntest, que emite luz apenas na região do visível). A lâmpada de mercúrio promoveu a completa degradação do poluente, enquanto a lâmpada Suntest degradou apenas 60% do carbono orgânico total inicial, o que demonstra que os comprimentos de onda na região do UV são essenciais ao processo. Em outras palavras, a oxidação fotoquímica de compostos orgânicos requer uma menor geração de luz quando luz artificial é usada, e, portanto, reatores menores, que reduzirão os custos de maneira considerável (Martyanov & Savinov, 1997).

Entretanto, diversos são os autores que apresentam a radiação solar incidente como uma forma de reduzir os custos (Pérez et al., 2002). A utilização destes processos em escala industrial pode ser viabilizada pela utilização de energia solar radiante (Muskat, Bir & Feigelson, 1995). A utilização da luz solar incidente vem sendo testada de forma intensa, porém a dificuldade maior está no fato da luz solar apresentar um espectro amplo de radiação, que não permite um rendimento tão bom quanto o processo utilizando a luz artificial (Alfano et al., 2000).

O desenvolvimento de reatores que possam desempenhar o papel básico de receber a maior quantidade de radiação possível é um diferencial no processo de fotodegradação de poluentes orgânicos (Martyanov, Savinov & Parmon, 1997), visto que quanto maior a quantidade de fótons maior a quantidade de íons ferrosos disponíveis.

Os reatores solares têm sido estudados exaustivamente, sempre visando alcançar um alto grau de eficiência quanto ao aproveitamento da radiação incidente (radiação direta e radiação difusa). Uma alternativa viável é concentrar a radiação em um único ponto, como no caso de reatores parabólicos (Dominguez et al., 1998), apresentados na Figura 12, que refletem a luz que atinge seus espelhos, fazendo a mesma convergir num tubo central por onde passa o efluente a ser tratado. Este reator encontra-se em operação no LSCP/EP/USP.

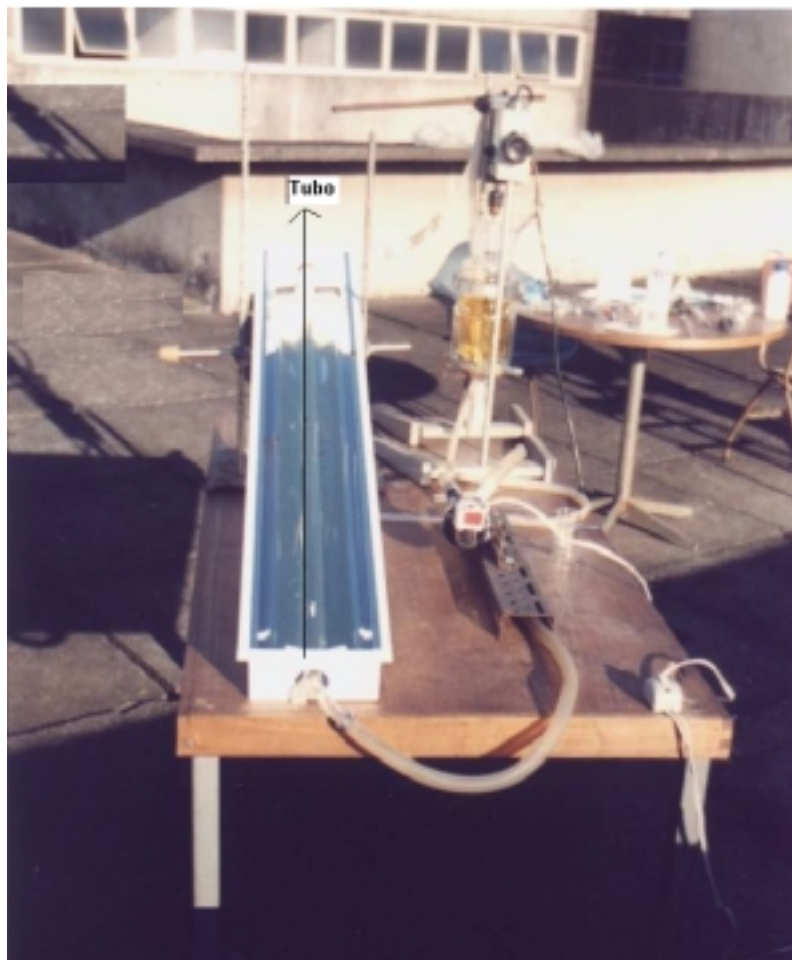


Figura 12. Reator solar tipo parabólico, que concentra a radiação em um tubo por onde passa o efluente a ser tratado.

Outra alternativa é aumentar a superfície de contato entre o efluente e a radiação solar incidente. Isto pode ser obtido fazendo o efluente passar por uma placa sob uma vazão devidamente controlada (Dominguez et al., 1998), de forma a obter um filme de líquido, que sofrerá a ação desta radiação. A Figura 13 apresenta um reator deste tipo.

Segundo Wenzel, Gahr & Niessner (1999), os reatores tipo filme, por apresentarem tampa de vidro (que evitam a evaporação do efluente), filtram parte da radiação que chega até a superfície da chapa, diminuindo um pouco o rendimento, em especial quando se utiliza o processo fotocatalítico com dióxido de titânio. O processo foto-Fenton não sofre uma redução tão brusca de seu rendimento.



Figura 13. Reator tipo filme instalado no DEQ/UFRN

3.2.4. Degradação de Hidrocarbonetos

Kong, Watts & Choi (1998) estudaram a degradação de hidrocarbonetos constituintes do petróleo presentes em solos, contendo ferro mineral (magnetita e geotita) e em presença de sais de ferro II. Constataram que a degradação é diretamente proporcional à quantidade de ferro II no meio. O sistema com sais de ferro II apresentou o melhor desempenho e o sistema com magnetita apresentou melhores resultados que o sistema com geotita. Uma comprovação que pode explicar pelo fato de a magnetita (Fe_3O_4) apresentar a coexistência de ferro II e ferro III, enquanto a geotita (Fe_2O_3) só apresenta ferro III.

A fotodegradação de substâncias orgânicas pode atingir a mineralização total (Dominguez et al., 1998), sendo o tempo de degradação o único diferencial entre as várias substâncias. O tempo será maior quanto mais estável for a substância a ser degradada, por exemplo,

hidrocarbonetos aromáticos, como o fenol, degradam mais depressa que hidrocarbonetos lineares como o heptano, ou o octano, isto ocorre porque os aromáticos têm em sua estrutura um número maior de regiões de maior densidade eletrônica e sua oxidação requer uma menor energia de ativação. Serrano & Lasa (1999) observaram que compostos clorados e oxigenados sofrem degradação bastante rápida, enquanto moléculas que não possuem pontos sujeitos a ataques eletrofilicos são mais estáveis ao ataque pelo radical hidroxila. Uma solução para a descontaminação em solos vem sendo a remediação “*in situ*” com o uso da reação de Fenton (Kong, Watts & Choi, 1998; Watts et al., 2000).

Watts et al. (2000) estudaram a aplicação da reação Fenton para a degradação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos presentes em solos e águas subterrâneas contaminados com petróleo. Para a realização deste estudo foi mimetizado um efluente contendo benzeno, tolueno, misturas de xileno como modelos de hidrocarbonetos aromáticos; e nonano, decano e dodecano como representantes de hidrocarbonetos alifáticos. A degradação de aromáticos se mostrou rápida e eficaz, enquanto no caso dos alifáticos observou-se um alto grau de estabilidade e baixíssima eficiência de degradação.

3.2.5. Cinética e Redes Neurais

Nadtochenko & Kiwi (1998) e Wang & Lemley (2001) comprovaram em seus estudos a impossibilidade de determinar uma cinética fenomenológica, entre as já conhecidas, para descrever o processo de fotodegradação. Devido a este fato, desenvolveu-se a modelagem utilizando as redes neurais artificiais.

Na área de engenharia química em específico, a utilização de redes neurais teve início com Hoskins & Himmelblau (1988, 1990) que utilizaram este método para modelar trabalhos em detecção e diagnóstico de falhas, assim como em modelagem e controle de processos químicos (Bhat & McAvoy; 1990, Su, McAvoy & Werbos, 1992). Desde estão diversas aplicações foram sugeridas, dentre as quais, pode-se citar: cinética de reações fotoquímicas complexas, para o projeto de reatores fotoquímicos (Braun et al., 1993; Nascimento, Oliveros & Braun, 1994; Göb et al., 1999; Oliveros et al. 1998); processos industriais de polimerização (Chan & Nascimento, 1994; Nascimento & Giudici, 1998; Nascimento, Giudici & Scherbakoff, 1999); medição de distribuição granulométrica (Guardani, 1997; Nascimento, Guardani & Giulietti, 1997); previsão

de teores de ozônio na atmosfera em áreas urbanas (Guardani et al., 1999) e na otimização de unidades industriais (Nascimento, Giudici & Guardani, 2000).

A modelagem de processos fotoquímicos por redes neurais também tem sido bastante empregada, pois estes apresentam reações complexas, e o modelo fenomenológico envolve a solução de equações de conservação de energia radiante, e de balanços de massa, momento e energia térmica (Braun et al., 1993; Nascimento, Oliveros & Braun, 1994). Göb et al. (1999) estudaram a cinética de degradação da 2,4-dimetil amina, empregando a reação foto-Fenton e a modelagem do processo foi feita por redes neurais, devido à complexidade das reações envolvidas. O modelo foi utilizado para simular o comportamento do sistema e para otimizar o processo. Silvaes (2001) desenvolve e compara a modelagem de um reator fotoquímico utilizando equações fenomenológicas e equações empíricas através de redes neurais para o tratamento de efluentes contendo fenol.

Capítulo IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e materiais

Foram utilizados como reagentes o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), o cloreto de sódio (NaCl), o ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), gasolina de refinaria fornecida pela PETROBRAS S/A, gasolina comercial, adquirida no posto de serviço da Universidade de São Paulo e de águas de produção da estação de tratamento de Guamaré/RN (efluente bruto). A solução inibidora da reação foto-Fenton consiste numa mistura de iodeto de potássio (KI ; 0,1M), sulfito de sódio (Na_2SO_3 ; 0,1M) e hidróxido de sódio (NaOH ; 0,1M). Para a análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foram utilizados ainda o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), o sulfato de prata (Ag_2SO_4), o sulfato ferroso amoniacal [$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$] e o indicador ferroína. Todos os reagentes, com exceção das gasolinas e do efluente bruto eram de grau analítico.

4.2. Preparo de amostras

As amostras consistiram em efluentes mimetizados preparados com gasolina comercial (com álcool e aditivos) e gasolina de refinaria (sem álcool e aditivos).

No preparo do efluente contaminado com gasolina comercial o procedimento consistia em misturar a 1 L de água, 10 mL da gasolina em questão e agitar por 10 minutos. Em seguida, filtrava-se em papel quantitativo, obtendo-se uma amostra que variava de 200 a 500 ppm de teor de carbono orgânico. Esta solução mãe era diluída à aproximadamente 100 ppmC, de forma a obter o volume necessário de efluente (3 L).

Para preparar o efluente mimetizado com gasolina de refinaria, adicionou-se a um recipiente um volume de gasolina que correspondia a 10% do volume de água destilada adicionado, agitando-se a solução resultante durante 4 horas, com o auxílio de um agitador magnético ou um agitador mecânico, deixando-se repousar por, pelo menos, 4 horas. Após a separação das fases, e a conseqüente acomodação dos hidrocarbonetos no interior da solução, a fase aquosa era filtrada em papel de filtro quantitativo ($2,0 \mu\text{m}$), por duas vezes. Obtendo-se o

efluente mimetizado, com concentração variando entre 80 e 90 ppm. Os efluentes modelo têm procedimentos diferentes de preparação devido aos componentes presentes em cada uma delas. A gasolina comercial tem em sua composição álcool e aditivos, que além de solúveis em água, ainda agem como tensoativos facilitando a dissolução dos hidrocarbonetos em um tempo menor. Isso também explica o maior teor de carbono orgânico apresentado por este efluente modelo (água+gasolina comercial). A gasolina de refinaria, por sua vez, não tem álcool e aditivos em sua composição, portanto requer um tempo maior de agitação, para garantir uma melhor acomodação dos hidrocarbonetos. As concentrações de ambas as misturas modelo é maior que a concentração apresentada pelas águas de produção de campos petrolíferos.

4.3. Experimentos de fotodegradação

4.3.1. Reator com Luz Artificial (Reator Lâmpada)

O procedimento experimental consistiu primeiramente no acionamento da bomba de recirculação da solução com um volume total de 2,2 ou 3,0 L. Em seguida, procedeu-se o ajuste do pH inicial da solução para 3,0, com a adição de 0,2 mL de H₂SO₄ concentrado, atingindo pH=3 para a solução final. A fonte de radiação era acionada e a temperatura da solução era monitorada até atingir o estado estacionário (30 °C). Neste momento, iniciou-se a contagem de tempo de reação com a adição da solução férrica e do peróxido, sendo este último adicionado lentamente com uma vazão de 0,83 mL/min, através de uma bomba peristáltica, durante as primeiras duas horas de reação. A Lâmpada utilizada é uma Lâmpada de mercúrio de média pressão, com potência de 450 W da Hannovia.

Duas amostras de 5 mL, cada, eram coletadas em intervalos de tempo pré-definidos. À primeira amostra foi adicionada a solução inibidora (2 mL). A solução inibidora decompõe o peróxido residual e precipita o ferro, sob a forma de peróxido. Depois esta mistura era filtrada (0,22 μ m, membrana Durapore), para a remoção do sal de ferro precipitado, e analisada quanto ao teor de carbono orgânico total em um TOC 5000A da Shimadzu. A segunda amostra era levada diretamente para a leitura de seu espectro de absorção em um espectrofotômetro Cary - 50 Probe, UV - Visible da Varian.

Foram realizados experimentos qualitativos com gasolina comercial, para verificar se a presença de sal provocava efeito no processo de fotodegradação. Neste caso foram realizados experimentos utilizando sempre concentração de solução férrica de 1 mM, concentração de peróxido de 100 mM e concentração de NaCl de 0 e 1000 ppm.

Para estudar o efeito dos reagentes de Fenton (solução ferrosa e peróxido de hidrogênio) e do sal, foi utilizada a gasolina de refinaria, sem álcool e sem aditivos, para que estes não interfiram na solubilidade dos hidrocarbonetos. Para tal estudo foi realizado um planejamento considerando apenas os efeitos dos reagentes de Fenton, variando os níveis de ferro e peróxido entre 0,5 e 1,0 mM, e 100 e 200 mM, respectivamente.

Foi realizado também um planejamento experimental em dois níveis (2^3) com 3 pontos centrais, de acordo com a Tabela 5, para estudar o efeito do ferro, do peróxido e do sal (a concentração máxima de sal é semelhante ao das águas de produção do campo de Guamaré/RN). A Tabela 5 também mostra os níveis das variáveis empregados nestes experimentos.

Tabela 5 . Planejamento experimental com a gasolina de refinaria e presença de sal

Experimento	Ordem de realização	[Fe ⁺²]	[H ₂ O ₂]	[NaCl]
1	1	-	-	-
2	9	+	-	-
3	6	-	+	-
4	11	+	+	-
5	3	-	-	+
6	2	+	-	+
7	8	-	+	+
8	5	+	+	+
9	7	0	0	0
10	10	0	0	0
11	4	0	0	0
Níveis das variáveis				
Níveis codificados	-1	0	+1	
		Níveis absolutos		
Fe ⁺²	0,5 mM	0,75 mM	1,0 mM	
H ₂ O ₂	100 mM	150 mM	200 mM	
NaCl	200 ppm	1100 ppm	2000 ppm	

4.3.2. Reator solar tipo Filme

O procedimento é semelhante ao reator com luz artificial, porém são utilizados 8 litros (sendo 7,6 L da solução contaminada, 100 mL de solução ferrosa, 100 mL de solução salina e 200 mL do peróxido de hidrogênio). O reator foi posicionado no eixo longitudinal do sol, apontado para o Norte (uma vez que estamos ao sul da Linha do Equador), com inclinação de 15°. Os horários de realização dos experimentos oscilaram entre 11:00 e 17:00 horas. Os dados de irradiação solar foram obtidos no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). O reator dispunha de uma tampa de vidro que impedia a evaporação da amostra, porém experimentos constatam que ocorre uma perda de 20% em volume, quando não se utiliza a tampa de vidro. O planejamento foi semelhante ao anterior. Além do volume podemos destacar as seguintes diferenças:

- O volume de ácido adicionado era de 0,56 mL (pH final 3);
- A temperatura na solução variava de 45°C a 60°C, durante o tempo reacional;
- A fonte de radiação é o sol, e;
- Foram realizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (o procedimento é descrito abaixo), leitura da absorbância, em um espectrofotômetro UV/vísivel (Pharmacia LKB Ultrospec III), nos principais comprimentos de onda (200, 265, 320 e 400 nm) e análise de carbono orgânico total em um TOC 5000A da Shimadzu. Os métodos de análise aqui apresentados foram utilizados devido a sua disponibilidade e nível de confiança.

4.3.2.1. Análise de DQO (Demanda Química de Oxigênio)

Em um tubo de refluxo (com tampa), colocam-se: 2,5ml da amostra, 1,5ml da solução digestora (dicromato de potássio) e 3,5ml de solução de ácido sulfúrico + sulfato de prata.

Colocam-se os tubos fechados no digestor (Digestor de DQO HACH COD reactor) a 150 °C, por duas horas. Aguarda-se após a digestão, resfriar e adicionam-se 2 gotas de ferroína (indicador), e procede-se a titulação com sulfato ferroso amoniacal. O branco é feito com água destilada e a Normalidade com água destilada e sem sulfato de prata. O Cálculo da DQO em ppm de O₂ é feito de acordo com a fórmula abaixo.

$$DQO = Volume (branco) - Volume (amostra) * 8000 * Normalidade \quad (36)$$

Capítulo V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Experimentos preliminares

Com o objetivo de analisar, previamente, o efeito do sal (NaCl) sobre o sistema foto-Fenton, na fotodegradação da gasolina, foram realizados alguns experimentos de caráter qualitativo.

Com o intuito de verificar se a salinidade do meio promovia alguma influência sobre o processo, foram realizados ensaios preliminares na degradação de gasolina comercial (contendo álcool e outros aditivos) em solução aquosa, na ausência e na presença de sal (1000ppm de NaCl), nas mesmas concentrações de peróxido de hidrogênio e de íons ferro. Sem adição de NaCl, pôde-se obter uma mineralização completa, como pode ser observado na Figura 14. Observou-se que, na presença de sal, ocorreu a formação de um patamar de concentração no final da reação, evidenciando a formação de um produto de degradação com boa estabilidade química.

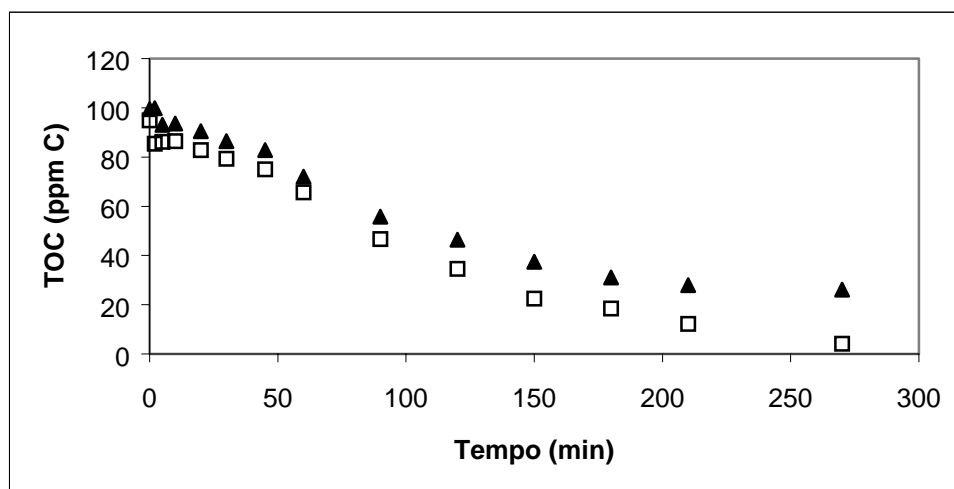


Figura 14. TOC durante o tempo de reação. Influência da presença de sal sobre o processo. Experimentos realizados em reator com luz artificial.

$$[\text{NaCl}] = 0 \text{ ppm}; \blacktriangle [\text{NaCl}] = 1000 \text{ ppm}$$
$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}; [\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$$

Para verificar o efeito da luz no rendimento da reação, também foram realizados testes preliminares comparativos, ainda com gasolina comercial e na ausência de sal, nas seguintes condições: sem a incidência de radiação UV (Reação Fenton); apenas na presença de radiação UV (fotólise) e na ação combinada $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ /radiação UV (Reação foto-Fenton). As porcentagens de degradação obtidas na reação Fenton, na fotólise e na reação foto-Fenton foram 15,34%, 3,16% e 98,69%, respectivamente (Figura 15).

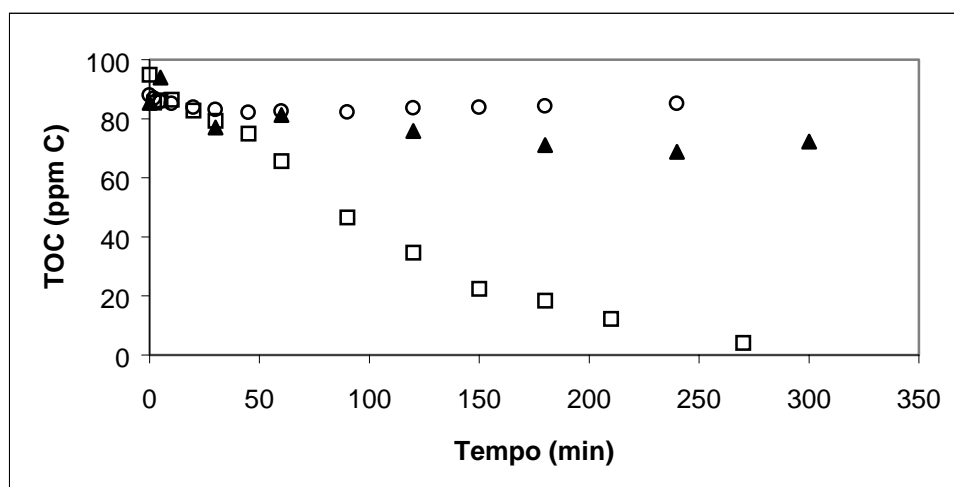


Figura 15. TOC durante o tempo de reação. Comparação entre a fotólise, a reação Fenton e o processo foto-Fenton, na ausência de NaCl.

Reação foto-Fenton; ▲ Reação Fenton; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; o Fotólise

A Tabela 6 apresenta os dados de carbono orgânico total em função do tempo para os experimentos realizados com gasolina comercial com concentração inicial variando em torno de 100 ppm.

Tabela 6. Dados de TOC em função do tempo dos experimentos com gasolina comercial. As concentrações de Ferro II e peróxido nos experimentos Fenton e foto-Fenton foram de 1 mM e 100 mM, respectivamente

Foto-Fenton			Fotólise		Reação de Fenton	
[NaCl] = 1000 ppm		[NaCl] = 0 ppm				
Tempo (min)	TOC	TOC	tempo (min)	TOC	tempo (min)	TOC
0	99,42	94,96	0	87,94	0	85,42
2	99,792	85,428	2	86,88	5	93,982
5	93,072	86,198	5	85,78	30	77,056
10	93,632	86,492	10	85,14	60	81,242
20	90,482	82,768	20	83,86	120	75,824
30	86,52	79,296	30	83,14	180	71,106
45	82,824	75,026	45	82,07	240	68,824
60	72,002	65,674	60	82,52	300	72,31
90	55,748	46,62	90	82,27		
120	46,382	34,622	120	83,68		
150	37,45	22,456	150	83,88		
180	31,08	18,466	180	84,32		
210	27,958	12,2598	240	85,16		
270	26,194	4,1132				

5.2. Planejamento experimental 1 (Reator com luz Artificial)

A escolha da gasolina de refinaria como composto modelo deveu-se ao fato desta estar isenta de álcool e demais aditivos, os quais podem apresentar uma alta solubilidade em água, mascarando a concentração dos hidrocarbonetos saturados. Com o objetivo de analisar quantitativamente a influência dos efeitos ocasionados pelas variáveis: concentração de H_2O_2 , concentração de Fe^{2+} , concentração de NaCl, além dos efeitos das interações entre estas variáveis, elaborou-se um planejamento fatorial completo em dois níveis.

Durante todos os experimentos, observou-se que, antes do acionamento da lâmpada, o efluente mimetizado apresentou uma coloração incolor. Após exposição à radiação UV, a solução ficou levemente marrom. Com a adição dos íons Fe^{2+} e do peróxido, e o conseqüente início da contagem do tempo de reação, a solução ficou amarela até 10 minutos (devido a presença da solução de ferro II), clareando nos 20 minutos subseqüentes. Após 1 hora de reação, a solução adquiriu uma coloração que permaneceu até o final da reação, ficando praticamente incolor e levemente turva. Outra observação importante é que em todos os experimentos observou-se uma leve formação de espuma entre 10 e 30 minutos de reação, podendo evidenciar a formação de algum intermediário que tenha ação semelhante à de um tensoativo.

Estas mudanças também puderam ser acompanhadas e confirmadas através dos espectros de absorção de cada amostra coletada durante todos os experimentos. De uma maneira geral, a amostra inicial (coletada no tempo $t = 0\text{min}$) apresentou uma banda de absorção em torno de 265nm, as amostras consecutivas apresentavam aumento gradativo na absorbância, em um dado momento, atingindo um máximo, e em seguida, com o decorrer do tempo de reação, foi observado um decréscimo, aproximando-se do branco (água destilada). Este comportamento pode ser observado na Figura 16. O tempo $t=0$ corresponde a amostra sem ferro e peróxido e apenas com irradiação da luz.

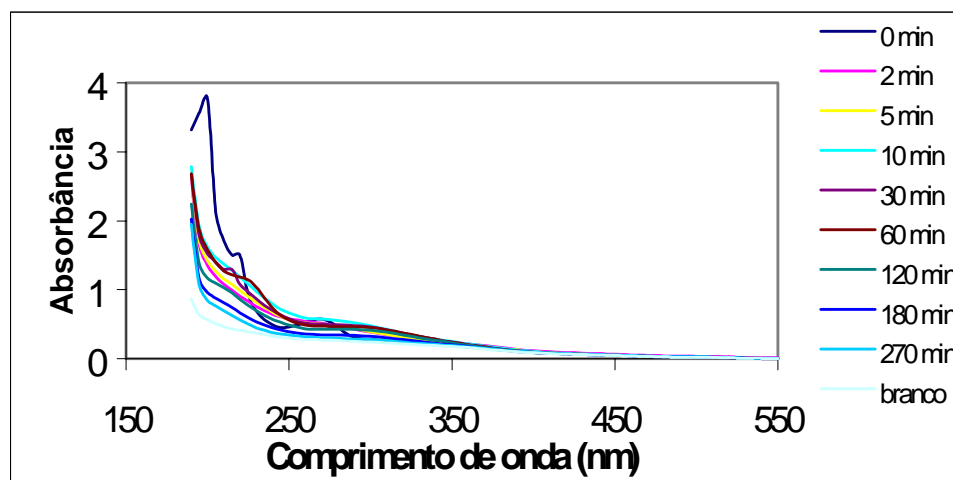


Figura 16. Espectros de Absorção de amostras de um mesmo experimento retiradas em tempos determinados. $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{ppm}$

As três repetições no ponto central (Figura 17) foram usadas para avaliar o erro experimental. Obtendo-se um desvio médio de $\pm 3,57$ ppmC.

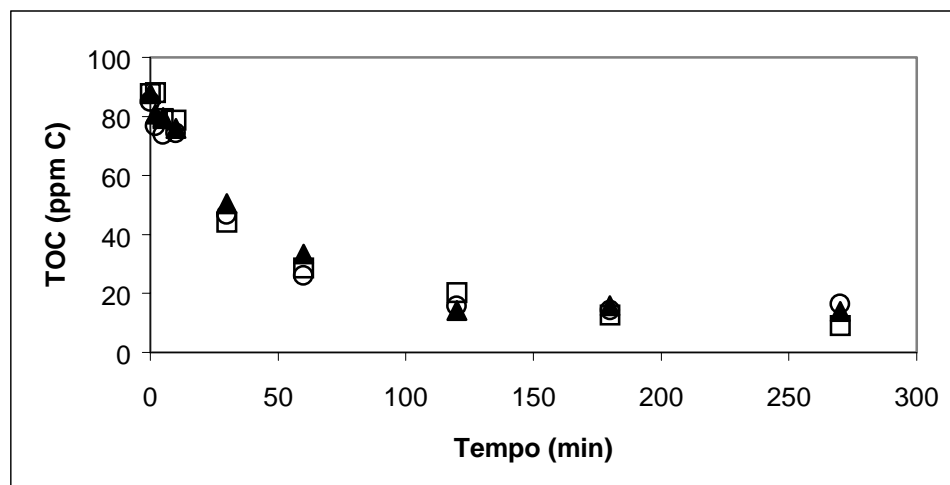


Figura 17. TOC durante o tempo de reação para os pontos centrais do planejamento

Ponto central 1; ▲ Ponto central 2; ○ Ponto central 3
[Fe²⁺] = 0,75mM; [H₂O₂] = 150mM; [NaCl] = 1100ppm

A concentração de íons Fe²⁺ mostrou-se bastante relevante, como pode ser observado na Figura 18. Observa-se que apenas variando a concentração destes íons e operando-se nos níveis máximos de peróxido (200mM) e de salinidade (2000 ppm), pôde-se notar que, para o caso de maior concentração de Fe²⁺ (1mM), em uma hora de reação ocorreu uma degradação de 61,83%, enquanto que no nível inferior de ferro, obteve-se apenas 46,35%.

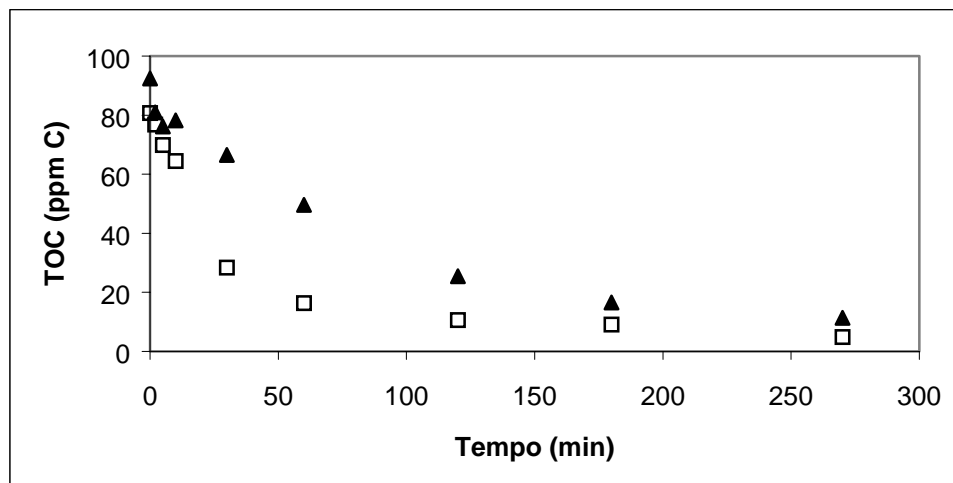


Figura 18. TOC durante o tempo de reação. Influência da concentração inicial de ferro II.

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}; \blacktriangle [\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}; [\text{NaCl}] = 2000\text{ppm}$$

O efeito da concentração de peróxido, na faixa de 100 – 200mM, não apresentou grande importância, porém um interessante comportamento foi observado. Trabalhando-se no nível máximo de Fe^{2+} , 1mM, o H_2O_2 influenciou de maneira positiva na degradação da gasolina, observando-se um efeito contrário no nível mínimo de íons Fe^{2+} , como pode ser visualizado na Figura 19, que ilustra o comportamento da degradação nas condições extremas de concentração de H_2O_2 e nas mesmas concentrações de Fe^{2+} e NaCl, onde, em uma hora de reação, foi obtida uma degradação de 78,16%, quando usada uma menor concentração do agente oxidante, enquanto que para uma maior concentração de H_2O_2 , obteve-se um número muito próximo do anterior, porém maior, cerca de 81,01%. Quando operado no nível mínimo de Fe^{2+} , 0,5mM, o comportamento apresentado foi antagônico ao anterior, ou seja, operando-se no nível superior de peróxido, obteve-se uma menor degradação, 46,35%, enquanto que para o nível inferior, degradou-se cerca de 50,03% (Figura 20). Isto indica que o peróxido está em excesso, mesmo levando em conta a presença de sequestradores. Outra comprovação é o percentual de degradação das duas reações que estão muito próximos. Se considerarmos o desvio calculado com os pontos centrais, podemos verificar que, na verdade, as curvas estão sobrepostas.

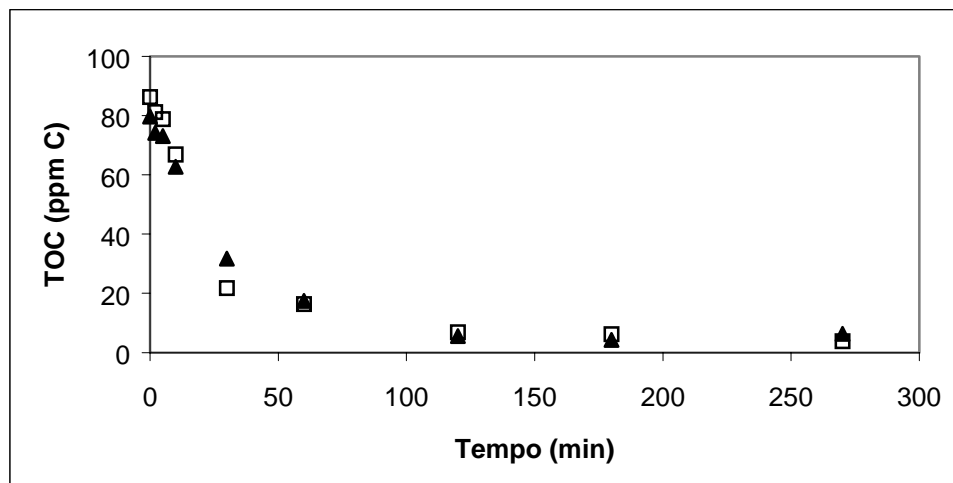


Figura 19. TOC durante o tempo de reação. Influência da concentração de peróxido nas condições mínimas de ferro II e NaCl.

[H₂O₂] = 100mM; ▲ [H₂O₂] = 200mM

[Fe²⁺] = 1mM; [NaCl] = 200ppm

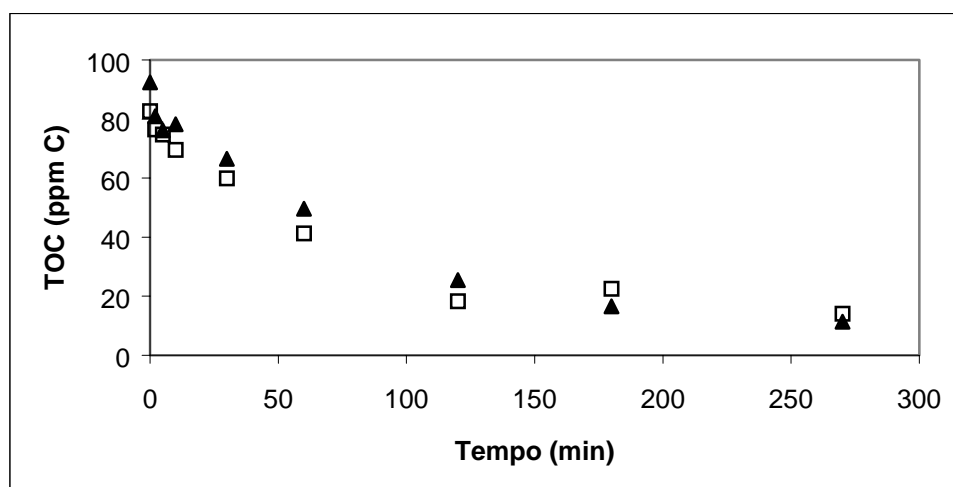


Figura 20. TOC durante o tempo de reação. Influência da concentração de peróxido nas condições máximas de ferro II e NaCl.

[H₂O₂] = 100mM; ▲ [H₂O₂] = 200mM

[Fe²⁺] = 0,5mM; [NaCl] = 2000ppm

O efeito da salinidade se mostrou muito significativo, porém afetando de maneira negativa na degradação dos hidrocarbonetos alifáticos, como pode ser observado nas Figuras 21 e 22, que apresentam o comportamento do TOC em função do tempo de reação para dois experimentos, realizados nos mesmos níveis de concentração de peróxido e ferro e em condições extremas de salinidade. Em uma concentração de 200 ppm de NaCl, observou-se um maior percentual de degradação de matéria orgânica, em termos de TOC, cerca de 89,92 %, quando comparado com o valor obtido em uma maior concentração salina, 82,93%. Para uma menor salinidade, observou-se uma conversão mais rápida, sendo degradados cerca de 78,21% em uma hora de reação, enquanto que em uma maior salinidade, degradou-se apenas 50,03%, no mesmo tempo.

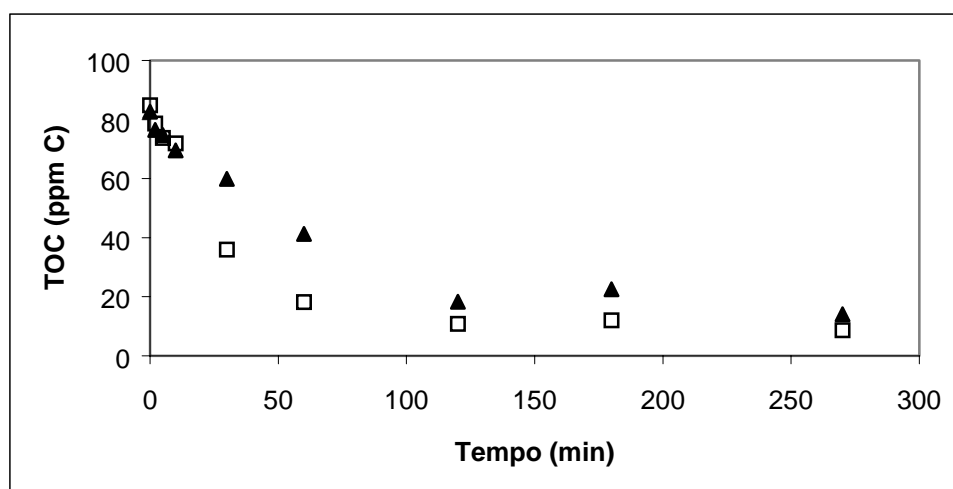


Figura 21. TOC durante o tempo de reação. Influência da salinidade do meio nas condições mínimas de ferro II e peróxido.

[NaCl] = 200ppm; ▲ [NaCl] = 2000ppm

[Fe²⁺] = 0,5mM; [H₂O₂] = 100mM

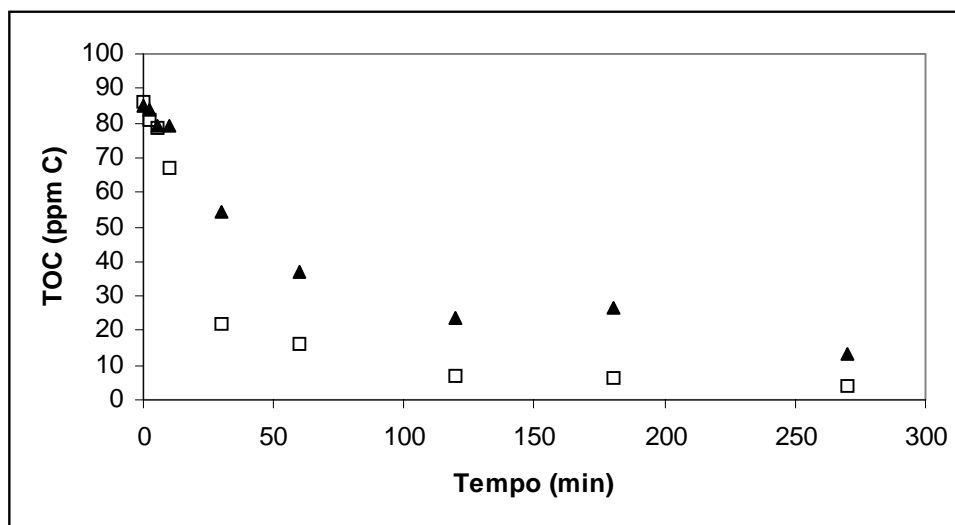


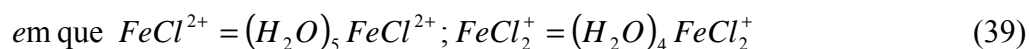
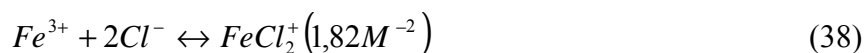
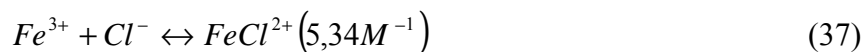
Figura 22. TOC durante o tempo de reação. Influência da salinidade do meio nas condições máximas de ferro II e peróxido.

$$[\text{NaCl}] = 200\text{ppm}; \blacktriangle [\text{NaCl}] = 2000\text{ppm}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1,0\text{mM}; [\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$$

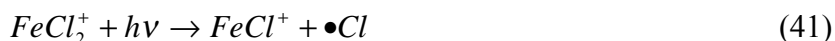
Pode-se perceber a diferença entre as inclinações das taxas iniciais dos processos com mais e menos sal. Uma explicação para este fato reside no fato de que, quanto maior a presença de íons cloreto no meio maior a interferência no processo (Martyanov & Savinov, 1997; Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000).

Kiwi, Lopez & Nadtochenko (2000) realizaram experimentos de fotólise de complexos de ferro III em meio aquoso e identificaram a presença de dois complexos do ferro com o íon cloreto (Equações 37, 38, 39), além dos complexos com água (Equações 21, 22).

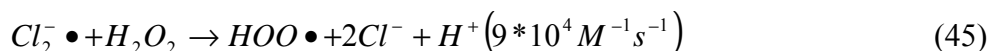
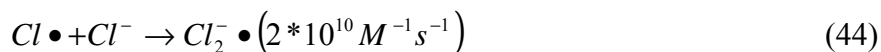
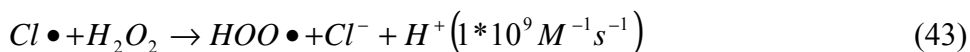


Nota-se pelos valores das constantes nas Equações 37 e 38 que os complexos de ferro com o íon cloreto são mais estáveis que os complexos formados pelo ferro com a água (Equações 21 e 22), daí a explicação do efeito negativo do íon cloreto sobre o processo.

A fotólise destes complexos gera radicais cloreto (Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000).



Os radicais cloro gerados podem atacar a matéria orgânica (Equação 42), porém são extremamente reativos com o peróxido de hidrogênio e íons cloreto (Nadtochenko & Kiwi, 1998; Kiwi, Lopez & Nadtochenko, 2000).



A reação com o peróxido é uma das mais rápidas, conseqüentemente o consumo de peróxido durante a degradação é devido ao ataque do radical cloreto. Kiwi, Lopez & Nadtochenko (2000) verificaram a formação do íon $Cl_2^- \bullet$ durante o processo foto-Fenton na presença de Cl^- .

Este mecanismo explica o fato de que em maiores quantidades de íons cloreto a degradação será mais lenta no período inicial. Observam-se percentuais finais de degradação semelhantes. Este fato é explicado pelo excesso de peróxido e ferro adotados no planejamento, atendendo à recomendação de Kiwi, Lopez & Nadtochenko (2000) e Nadtochenko e Kiwi (1998).

Observa-se que, globalmente, o aumento da concentração de íons ferro influenciou a degradação de maneira positiva, enquanto que a salinidade influenciou de maneira negativa e com uma maior intensidade que a variável anterior, já o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio apresentou um efeito muito pequeno, em relação aos anteriores, o que pode ser um indicativo de que o agente oxidante, no presente domínio experimental, estava em excesso.

A Tabela 7 apresenta os dados experimentais da degradação de gasolina de refinaria em meio aquoso. Os dados estão apresentados, de acordo com a ordem de realização dos experimentos.

Tabela 7. Dados de TOC dos experimentos com gasolina de refinaria. As concentrações de ferro II, peróxido e NaCl estão de acordo com a Tabela 4

Tempo (min)	(- - -)	(+ - +)	(- - +)	(C C C)	(+ + +)	(- + -)	(C C C)	(- + +)	(+ - -)	(C C C)	(+ + -)
0	84,83	84,93	82,69	87,77	80,75	85,65	87,76	92,41	86,26	85,05	79,68
2	78,65	83,79	76,52	88,09	76,85	82,12	80,81	80,92	81,20	76,79	74,10
5	73,77	79,32	74,72	79,32	69,93	75,12	79,59	76,19	78,78	73,85	73,05
10	71,90	79,18	69,59	78,75	64,46	72,84	75,89	78,26	66,85	74,41	62,69
30	35,95	54,11	59,93	44,17	28,43	52,11	50,54	66,57	21,74	46,77	31,78
60	18,24	36,81	41,31	28,62	16,39	34,30	33,38	49,57	16,38	25,98	17,40
120	10,86	23,73	18,34	20,31	10,64	14,04	14,22	25,51	6,83	15,72	5,50
180	12,03	26,80	22,51	12,63	9,06	7,22	15,83	16,55	6,12	14,34	4,27
270	8,67	13,52	14,11	9,09	4,92	6,83	13,83	11,42	3,79	16,37	6,26

5.3. Planejamento experimental 2 (Reator solar tipo filme)

A Tabela 8 apresenta os dados de carbono orgânico total (TOC) em função do tempo, para os experimentos realizados no reator solar tipo filme. Todos os experimentos foram realizados em dias de sol forte e céu límpido, com pouquíssimas nuvens. O comportamento dos experimentos foi semelhante aos experimentos realizados com luz artificial, sendo observados também a formação de espuma, no mesmo intervalo de tempo (10 a 30 minutos de tempo reacional). A temperatura variou entre 45 e 60 °C no transcorrer do experimento. As medidas de radiação foram realizadas na estação do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), localizada a cerca de 1 quilômetro do local dos experimentos de fotodegradação com o reator solar tipo filme.

As Figuras 23–31 apresentam uma comparação gráfica dos dados de carbono orgânico total (TOC) em função do tempo, para os diversos experimentos realizados em reator com luz artificial e no reator solar tipo filme. Os experimentos foram realizados nas mesmas condições, porém é importante salientar que para fazer uma comparação quantitativa diversos fatores devem ser levados em conta, como por exemplo a geometria, a fonte, o escoamento e a actinometria,

porém a apresentação serve para fazer uma comparação do comportamento qualitativo apresentado pelos experimentos. A influência de cada reagente, nos experimentos em reator solar, está de acordo com o resultado obtido nos experimentos com reator lâmpada. De maneira geral a comparação entre os experimentos com luz artificial e luz solar apresentaram resultados bem semelhantes.

Tabela 8. Dados de TOC dos experimentos com gasolina de refinaria. As concentrações de ferro II, peróxido e NaCl estão de acordo com a Tabela 4

tempo (min)	(+ + -)	(C C C)	(+ - +)	(C C C)	(- + -)	(+ - -)	(+ + +)	(- - +)	(- + +)	(- - -)	(C C C)
0	77,43	72,43	83,75	78,13	81,12	78,50	81,87	78,41	79,32	79,40	78,27
5	54,68	49,14	84,14	79,73	81,14	59,56	82,57	81,45	81,09	80,79	79,91
30	24,19	32,54	69,50	70,01	58,87	33,84	72,17	50,29	57,88	50,19	43,51
60	19,11	24,40	43,83	52,16	38,04	20,58	42,36	40,89	35,50	29,22	33,89
120	13,31	21,14	35,57	28,48	21,66	13,19	33,19	29,62	19,92	18,65	18,35
180	15,64	19,64	32,59	24,37	16,04	12,81	24,08	24,42	16,42	15,86	16,93
270	6,86	13,15	16,78	25,38	16,25	14,04	16,98	26,25	15,36	11,13	18,90

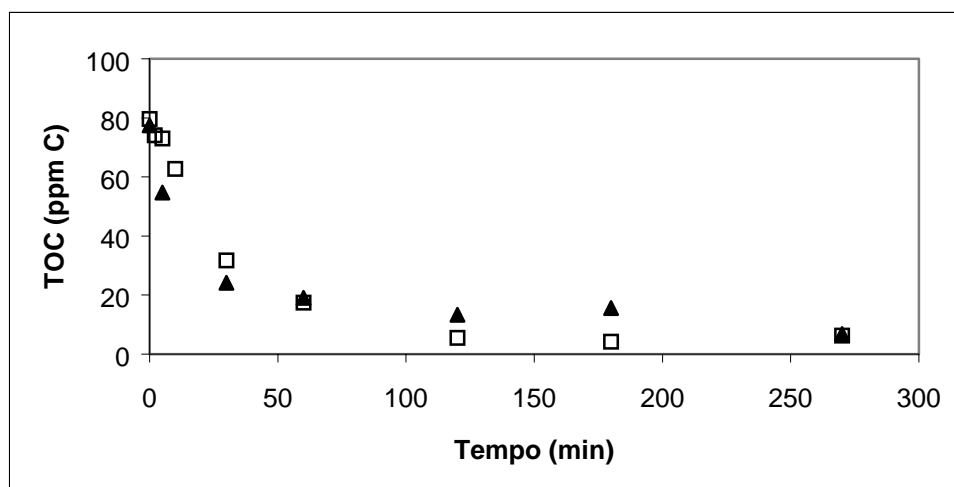


Figura 23. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (+ + -).

Lâmpada UV (450 W); ▲ Solar

$[Fe^{2+}] = 1,0mM$; $[H_2O_2] = 200mM$ $[NaCl] = 200ppm$

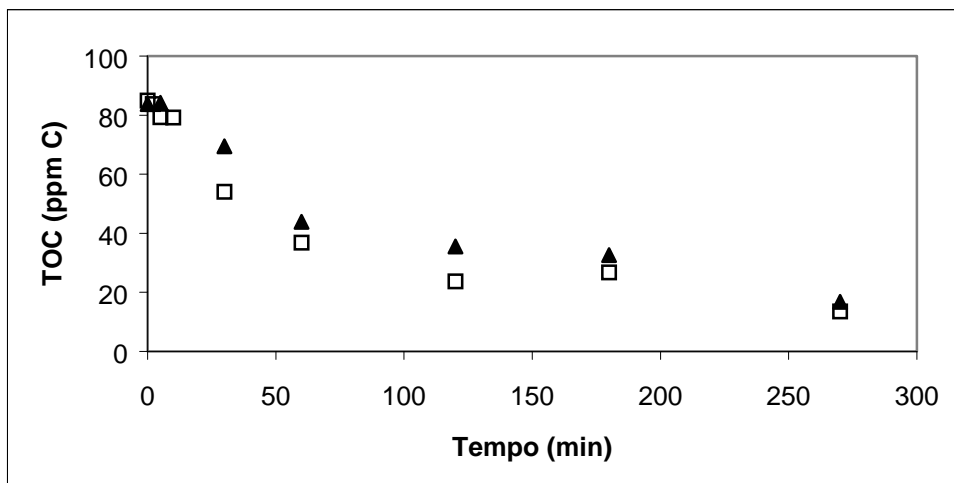


Figura 24. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (+ - +).

Lâmpada UV (450 W); ▲ Solar
[Fe²⁺] = 1,0mM; [H₂O₂] = 100mM [NaCl] = 2000ppm

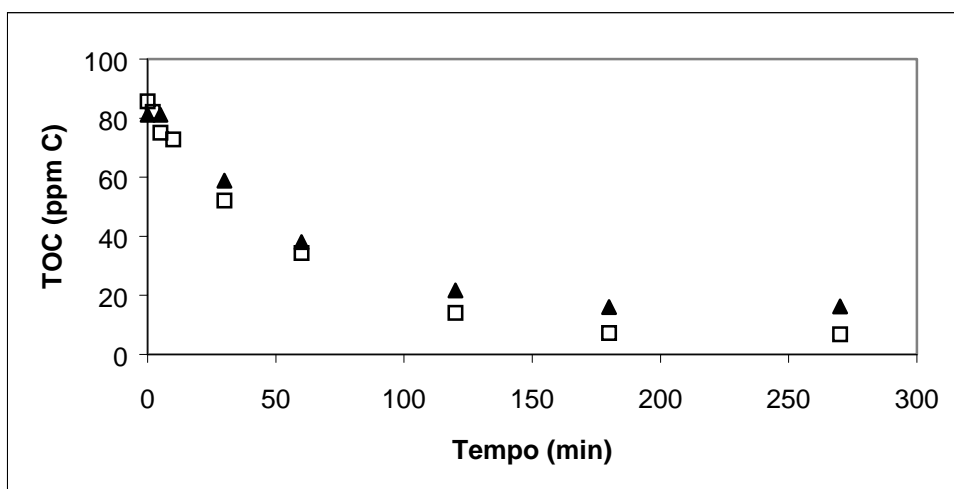


Figura 25. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (- + -).

Lâmpada UV (450 W); ▲ Solar
[Fe²⁺] = 0,5mM; [H₂O₂] = 200mM [NaCl] = 200ppm

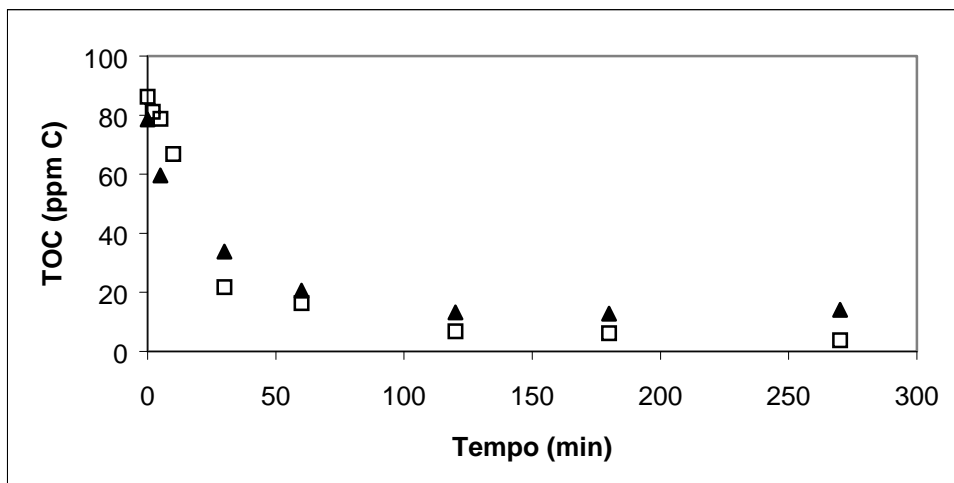


Figura 26. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (+ - -).

Lâmpada UV (450 W); ▲ Solar
[Fe²⁺] = 1,0mM; [H₂O₂] = 100mM [NaCl] = 200ppm

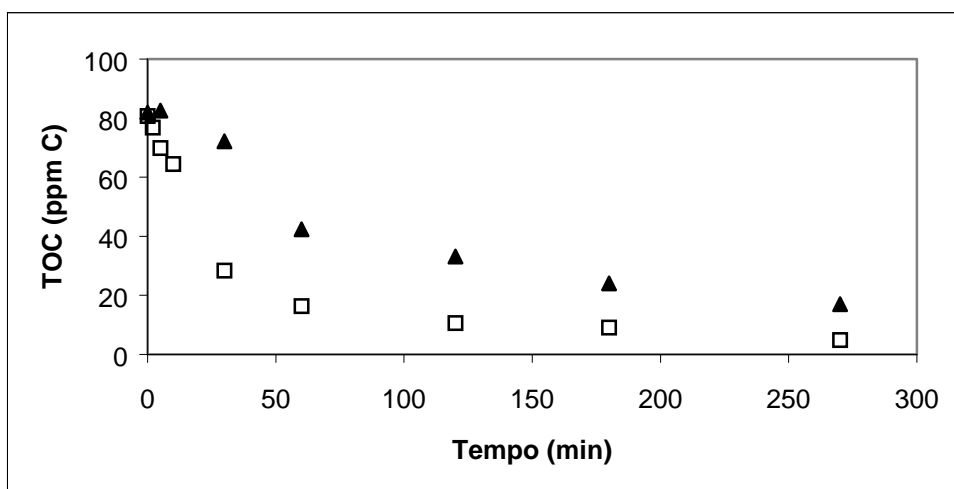


Figura 27. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (+ + +).

Lâmpada UV (450 W); ▲ Solar
[Fe²⁺] = 1,0mM; [H₂O₂] = 200mM [NaCl] = 2000ppm

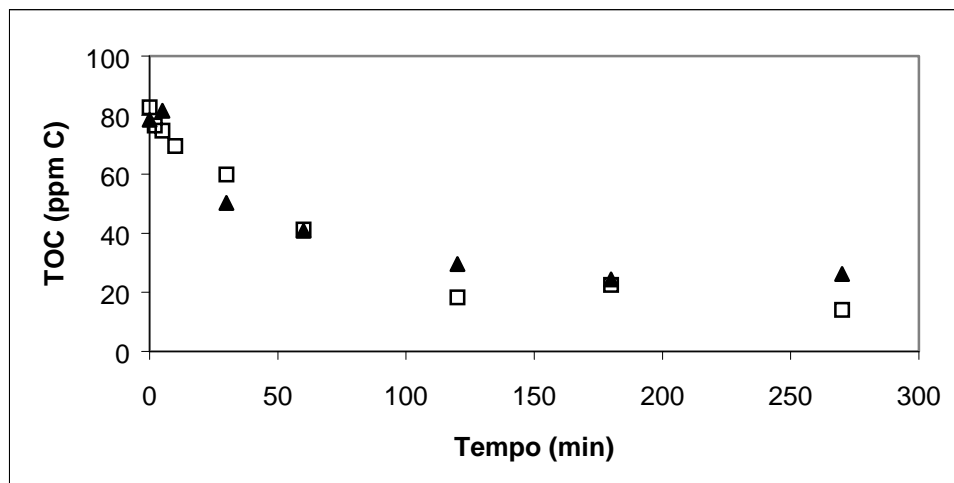


Figura 28. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (- - +).

Lâmpada UV (450 W); ▲ Solar
[Fe²⁺] = 0,5mM; [H₂O₂] = 100mM [NaCl] = 2000ppm

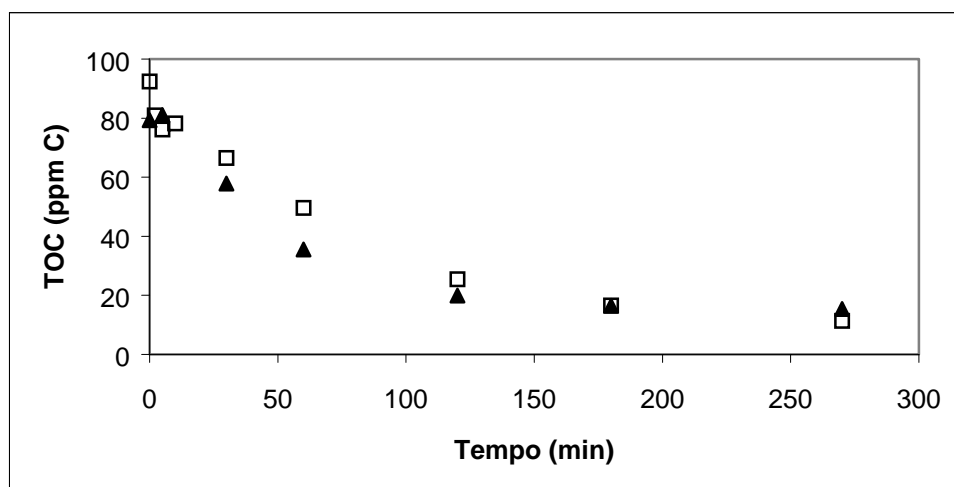


Figura 29. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (- + +).

Lâmpada UV (450 W); ▲ Solar
[Fe²⁺] = 0,5mM; [H₂O₂] = 200mM [NaCl] = 2000ppm

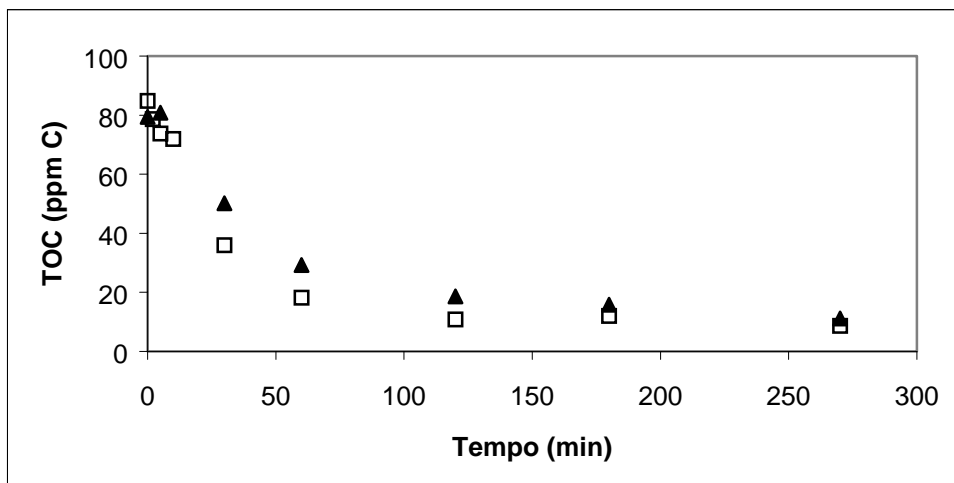


Figura 30. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (- -).

Lâmpada UV (450 W); ▲ Solar
 $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$ $[\text{NaCl}] = 200\text{ppm}$

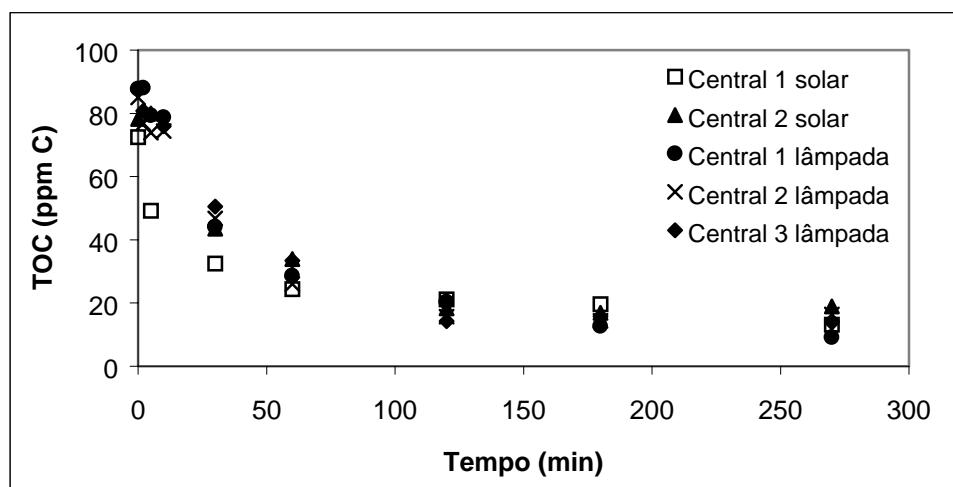


Figura 31. TOC durante o tempo de reação. Lâmpada x solar (pontos centrais).

Lâmpada UV (450 W); ▲ Solar
 $[\text{Fe}^{2+}] = 0,75\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mM}$ $[\text{NaCl}] = 1100\text{ppm}$

Rossetti, Albizzati & Alfano (2002) e Giroto (2002) comentam o fato de que a reação Fenton é uma reação térmica e a reação foto-Fenton é não-térmica. A temperatura no reator solar é mais alta que no reator com luz artificial, isto pode explicar uma ligeira aceleração do processo no reator solar no início do processo, pois no início da reação o processo é controlado pela reação Fenton. No decorrer da reação como um todo se percebe que o comportamento das curvas é bastante semelhante, o que demonstra a pouca influência da temperatura no processo como um todo. Os experimentos realizados com a luz artificial apresentaram um resultado ligeiramente melhor no final do processo, este fato, provavelmente se deve ao fato de que a lâmpada apresenta uma radiação UV bem mais uniforme que os raios solares que atingem o planeta, mesmo em regiões próximas ao Equador. Para verificar a influência da radiação foram realizadas medidas de radiação global sobre a cidade de Natal nos dias e horários dos experimentos. Os dados foram obtidos no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, que realiza as medidas em sua estação de estudos (localizada a apenas 1 Km do local dos experimentos) na cidade de Natal. A radiação da lâmpada UV foi obtida em Murov (1973). A Figura 32 apresenta o espectro de emissão da lâmpada UV da Hannovia (450 W), utilizada como fonte de radiação nos experimentos do reator com luz artificial. Na faixa do espectro na qual ocorre absorção capaz de realizar fotólise sobre os complexos de ferro III (305-380nm), tem-se o total de 48,4 W de energia radiante.

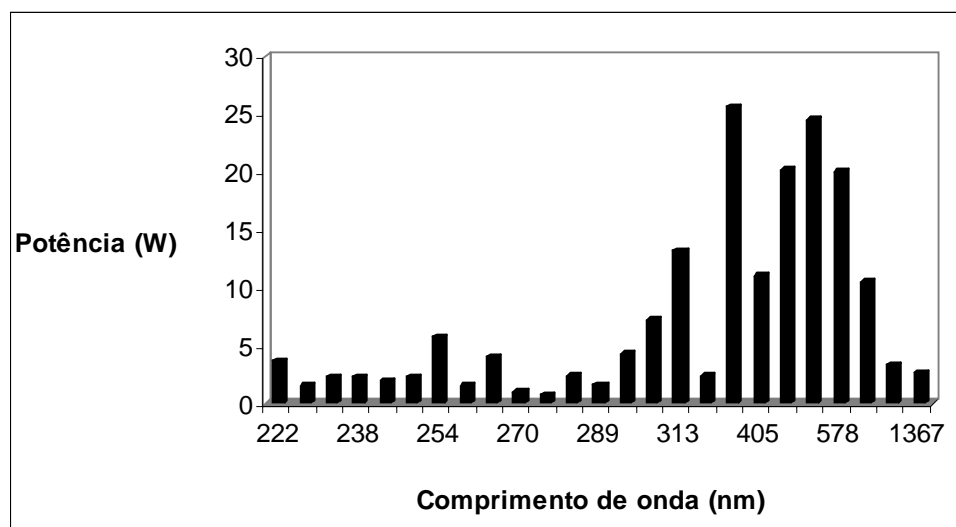


Figura 32. Espectro de emissão da lâmpada UV Hannovia (450 W).

A Tabela 9 apresenta os dados de radiação solar obtidos no INPE. Os dados correspondem à soma de energia total da faixa de absorção dos complexos de ferro III no intervalo de tempo de retirada de cada amostra, que incide sobre a área total irradiada no reator.

Tabela 9. Dados de radiação solar incidente durante a realização dos experimentos em reator solar. Os dados foram cedidos pelo INPE.

Condição	(+ + -)	(0 0 0)	(+ - +)	(0 0 0)	(- - -)	(+ - -)	(+ + +)	(- - +)	(- + +)	(- - -)	(0 0 0)
Tempo (min)	Energia Radiante (mW)										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	18,8	3,8	11,5	12,7	12,8	16,9	11,8	13,4	5,4	14,5	19,3
30	100,4	35,2	67,6	75,7	73,7	93,8	68,6	76,6	35,7	81,2	86,1
60	132,9	78,2	102,6	114,5	111,1	133,9	103,4	115,3	55,9	119,9	140,9
120	232,7	208,0	257,9	287,5	275,0	314,0	270,6	281,9	129,4	320,8	383,4
180	271,9	279,8	308,2	326,5	312,4	320,3	300,6	311,6	236,8	359,8	374,6
270	227,5	371,5	405,8	427,7	402,9	362,6	406,7	444,0	451,8	463,3	459,7
Total	984,2	976,5	1153,6	1244,6	1187,9	1241,5	1161,7	1242,8	915,0	1359,5	1464,0

Os dados apresentados correspondem ao somatório no intervalo de tempo da retirada de amostra multiplicada pela área. O dado bruto é apresentado em $\mu W / cm^2$.

Observa-se que a quantidade de radiação incidente nos experimentos realizados no reator solar é cerca de 40 a 50 vezes menor que a radiação emitida pela lâmpada. Isto explica o fato de a reação no reator com luz artificial ocorrer mais rapidamente que no reator solar, pois a lâmpada provê o meio reacional com um número muito maior de fótons. Em alguns casos, os experimentos em reator solar apresentam resultados idênticos ao reator com lâmpada UV, porém, os resultados do solar nunca são melhores, confirmando a importância crucial dos fótons para o processo.

Os experimentos realizados no reator solar também foram monitorados por análise de demanda química de oxigênio (DQO). Os resultados demonstram a coerência dos resultados. A Figura 33 apresenta alguns resultados de experimentos monitorados via DQO.

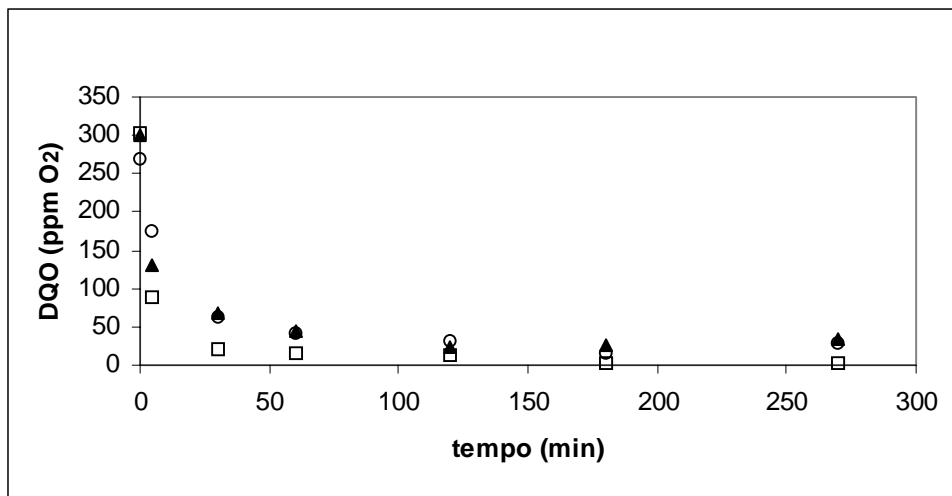


Figura 33. Resultados de DQO de experimentos realizados no reator solar.

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{NaCl}] = 200 \text{ ppm}$; $\blacktriangle [\text{H}_2\text{O}_2] = 150 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,75 \text{ mM}$,
 $[\text{NaCl}] = 1100 \text{ ppm}$; $\circ [\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$, $[\text{NaCl}] = 200 \text{ ppm}$

A vazão no reator era de 16,83 L/min. A placa do reator solar apresenta uma área total de 0,3768 m² (45,4 cm de largura por 83 cm de comprimento). O filme formado tem uma espessura aproximada de 0,5 mm. De posse dessas informações podemos determinar, de forma aproximada, o volume útil do reator solar que será de 0,188 litros. O Volume total tratado em cada experimento foi de 8 litros. Podemos dizer que, em duas horas de reação, ocorre a degradação de pelo menos 70% da matéria orgânica presente, em quaisquer condições de operação. Estes resultados demonstram a viabilidade técnica da utilização do processo foto-Fenton na degradação de hidrocarbonetos contaminantes em efluentes industriais. O tempo de residência no reator é considerado baixo, porém não se faz necessário um tempo maior visto que a fotólise dos complexos de ferro III em presença de luz é muito rápida. Para um aumento de escala a mudança básica seria a área irradiada, que está diretamente relacionada com o volume a ser tratado.

5.4. Modelagem com redes neurais

5.4.1. Experimentos com o reator tipo lâmpada (luz artificial)

Os resultados obtidos serviram para gerar o modelo do processo baseado em redes neurais. Neste caso parte dos dados é selecionada para ser usada como teste do modelo. Este procedimento que seleciona dados que não são usados na determinação do modelo é bastante empregado no caso de redes neurais artificiais. A modelagem consiste em realizar o aprendizado (ou treinamento) com os dados que não são excluídos, ou seja, determinar os parâmetros do modelo e, em seguida, testar a consistência do modelo com os dados que foram excluídos anteriormente. Foram realizadas simulações variando o número de neurônios e o número de iterações. Os dados foram agrupados aleatoriamente em dois conjuntos, um de aprendizado (com 61 pontos) e um de teste (com 16 pontos). O tipo de rede utilizada foi uma rede acíclica com uma camada oculta. O programa determina e apresenta os resultados calculados com os parâmetros gerados pelo modelo. A Tabela 10 apresenta o número de neurônios, o número de parâmetros gerados, número de iterações, e a correlação entre os dados experimentais versus os resultados calculados, dos conjuntos de aprendizado e de teste. As Figuras 34 e 35 apresentam os diagramas dos valores experimentais versus os valores calculados pelo modelo, com os conjuntos de aprendizado e de teste, respectivamente.

Tabela 10. Coeficientes de correlação em diversas configurações variando o número de neurônios e iterações

Neurônios	Iterações	Número de parâmetros		Conjunto de Aprendizado	Conjunto de Teste
		Camada Oculta	Camada de Saída		
2	1000	12	3	0,9514	0,9633
3	1000	18	4	0,9758	0,9817
4	1000	24	5	0,9815	0,9835
4	5000	24	5	0,9884	0,987
6	1000	36	7	0,9835	0,9869
6	5000	36	7	0,9887	0,986

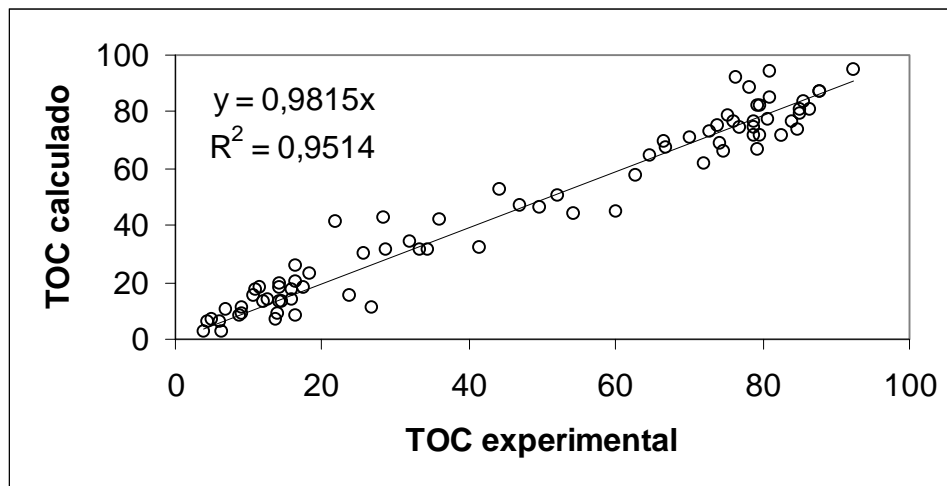


Figura 34. Comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo modelo usando 2 neurônios e 1000 interações. Dados do conjunto de aprendizado.

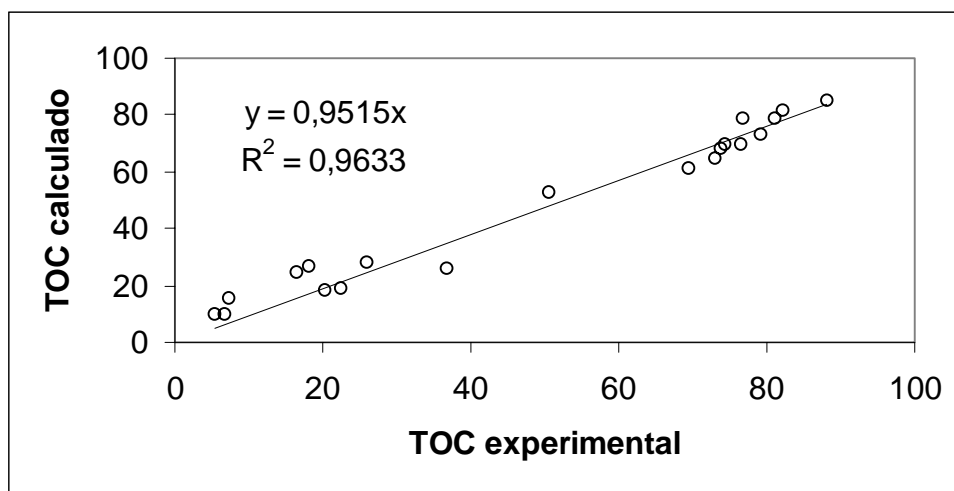


Figura 35. Comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo modelo usando 2 neurônios e 1000 interações. Dados do conjunto de teste.

As Figuras 34 e 35 demonstram que o modelo descreve de forma bastante satisfatória, atingindo alto grau de correlação entre os resultados experimentais e os resultados calculados. A Figura 36 apresenta a distribuição de desvios entre os dados experimentais e os dados calculados

pelo modelo. A distribuição de desvios apresenta uma forma simétrica, o que indica a não existência de tendência. A Figura 37 apresenta um histograma dos desvios. Pode-se observar que o mesmo apresenta uma configuração semelhante à de uma distribuição normal, o que reforça nossa argumentação de não haver tendência na distribuição dos desvios.

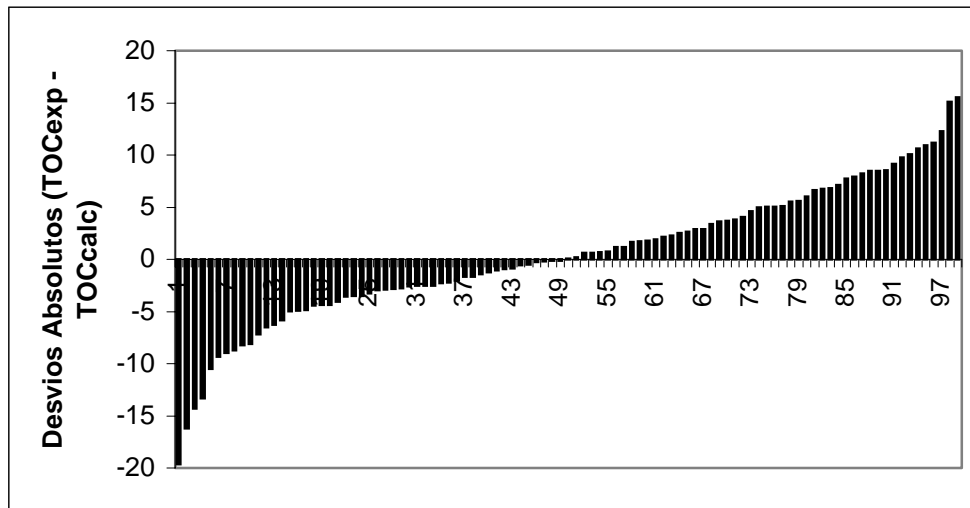


Figura 36. Distribuição dos desvios entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo usando 2 neurônios e 1000 iterações.

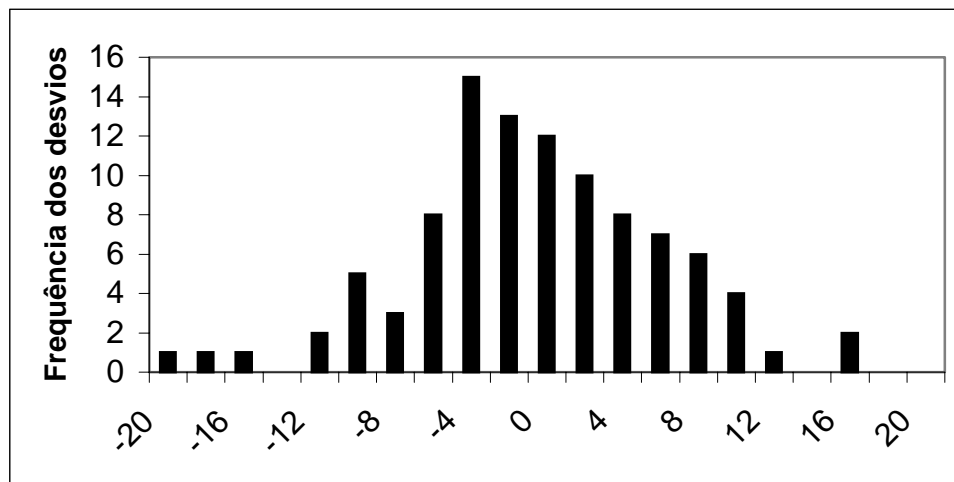


Figura 37. Histograma da distribuição de desvios entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo usando 2 neurônios e 1000 iterações.

A confirmação de que o modelo é adequado para descrever este processo fotoquímico é observada nas figuras a seguir (38-48), onde se pode visualizar, em um mesmo diagrama, os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo, para cada experimento. Em todos os diagramas (Figuras 38 a 48) a configuração de rede usada foi de 2 neurônios e 1000 iterações.

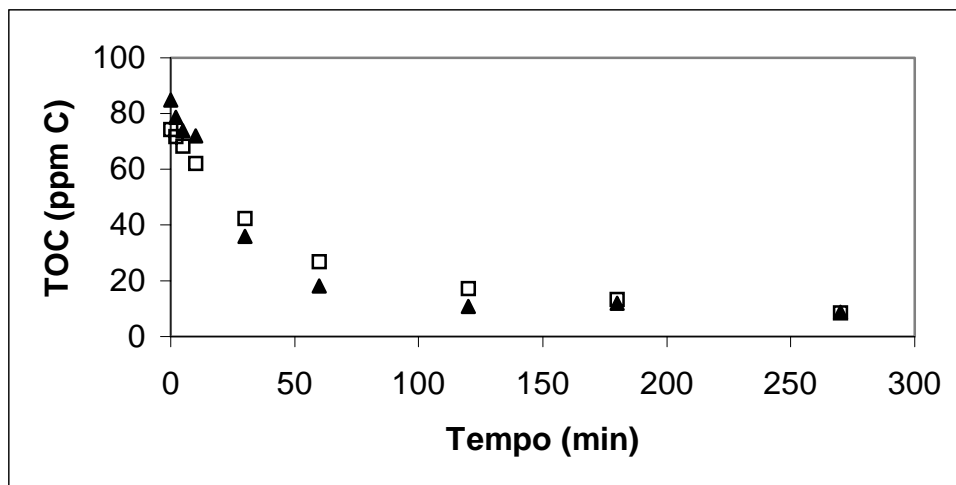


Figura 38. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 100\text{mM}$, $[Fe^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $[NaCl] = 200\text{ppm}$; ▲ dados experimentais □ dados calculados pelo modelo.

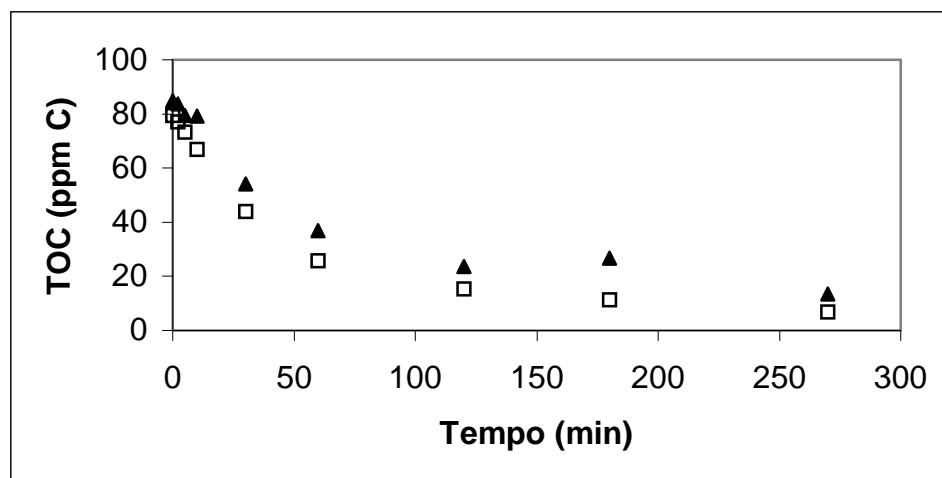


Figura 39. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo.

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $[\text{NaCl}] = 2000\text{ppm}$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.

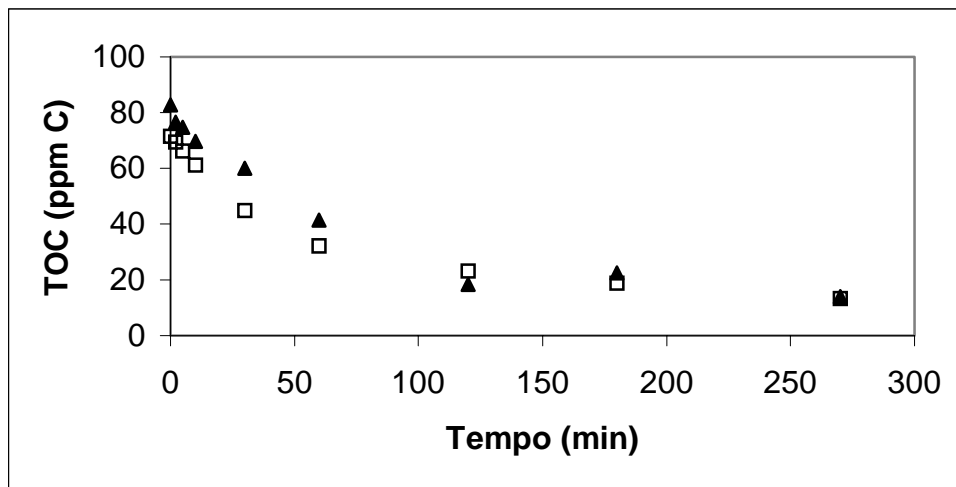


Figura 40. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $[\text{NaCl}] = 2000\text{ppm}$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.

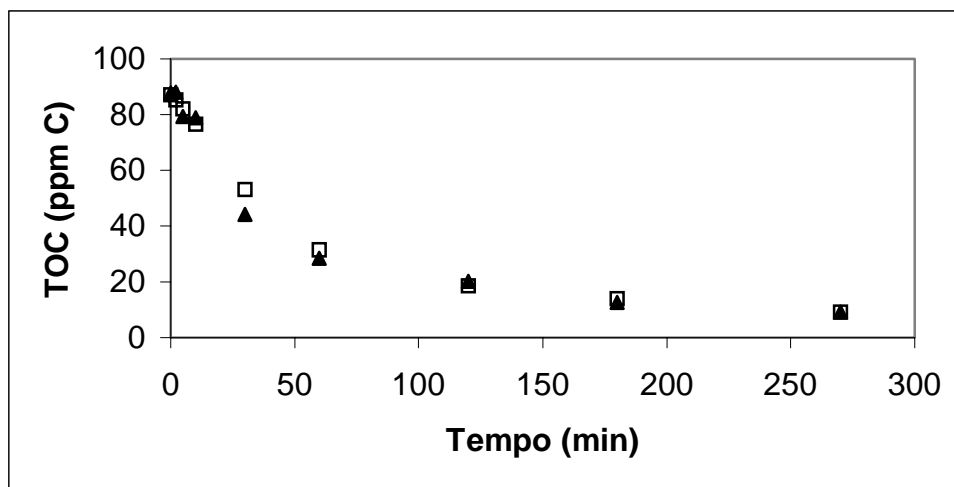


Figura 41. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,75\text{mM}$, $[\text{NaCl}] = 1100\text{ppm}$; ▲ dados experimentais dados calculados pelo modelo.

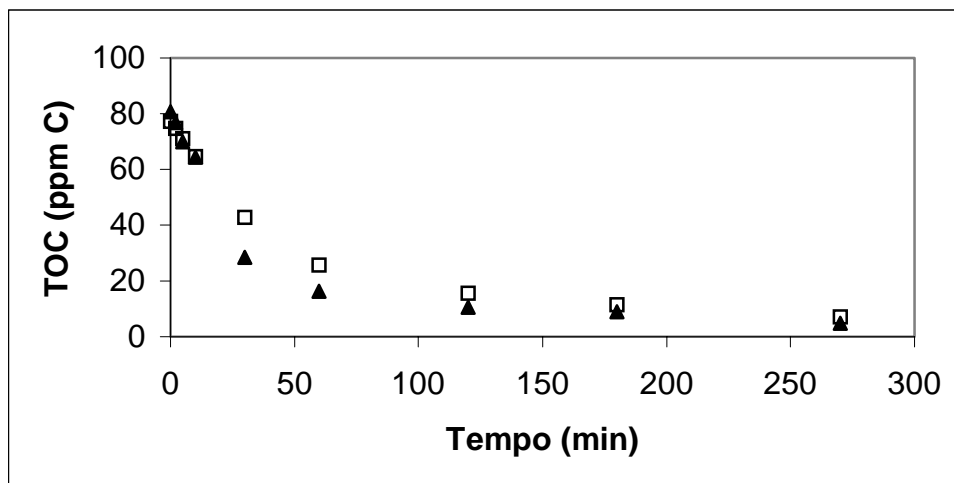


Figura 42. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0\text{mM}$, $[\text{NaCl}] = 2000\text{ppm}$; ▲ dados experimentais □ dados calculados pelo modelo.

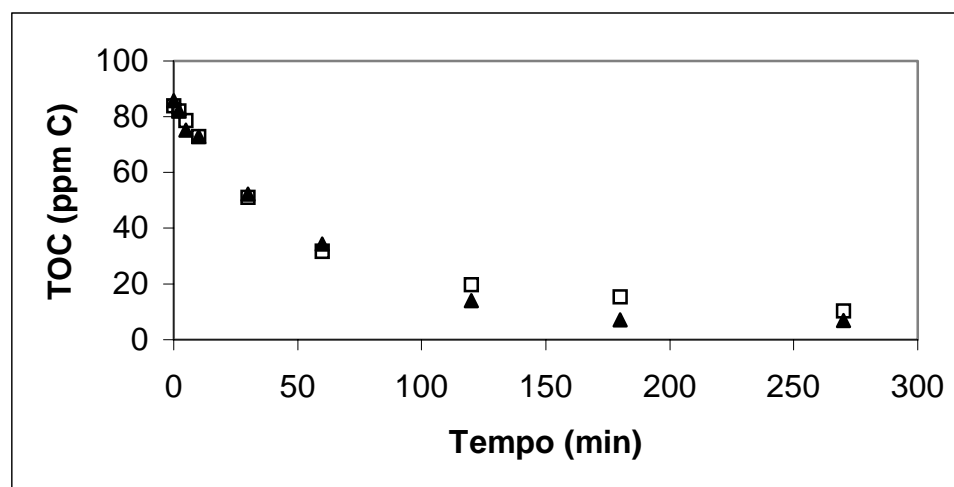


Figura 43. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0\text{mM}$, $[\text{NaCl}] = 200\text{ppm}$; ▲ dados experimentais □ dados calculados pelo modelo.

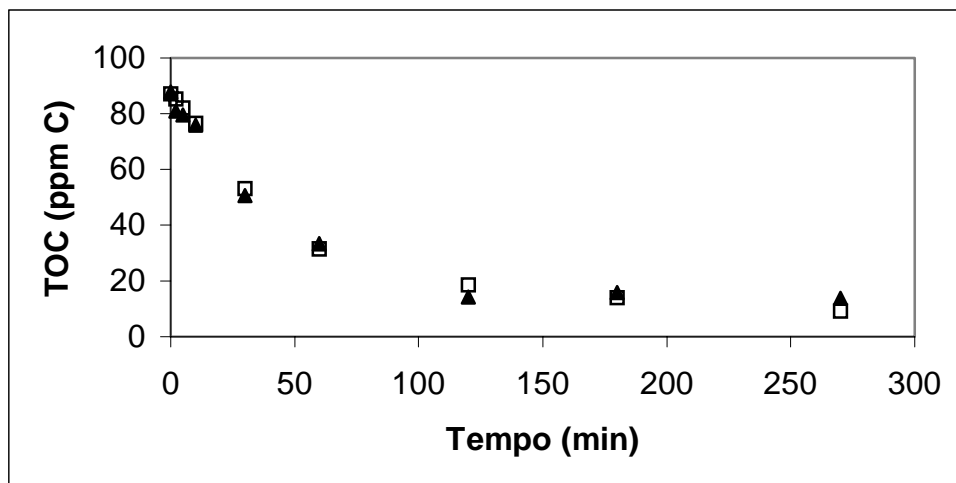


Figura 44. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,75\text{mM}$, $[\text{NaCl}] = 1100\text{ppm}$; ▲ dados experimentais □ dados calculados pelo modelo.

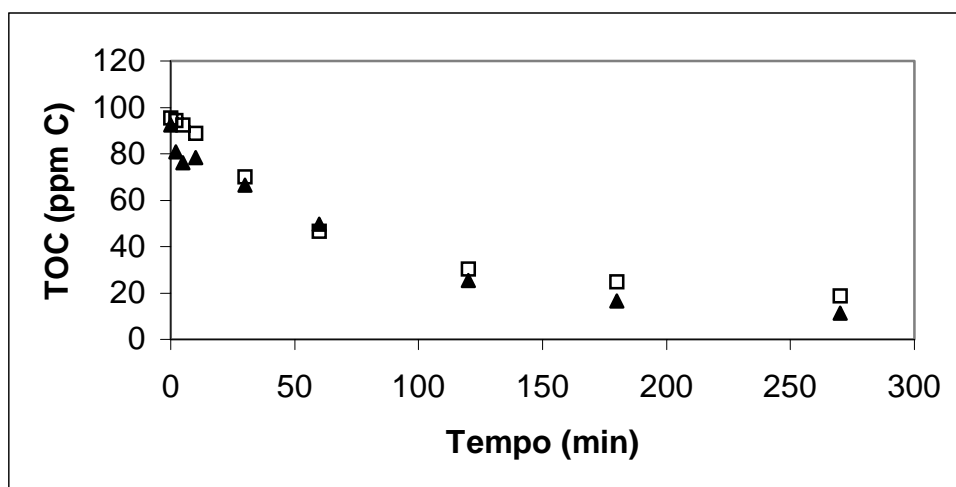


Figura 45. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1,0\text{mM}$, $[\text{NaCl}] = 2000\text{ppm}$; ▲ dados experimentais □ dados calculados pelo modelo.

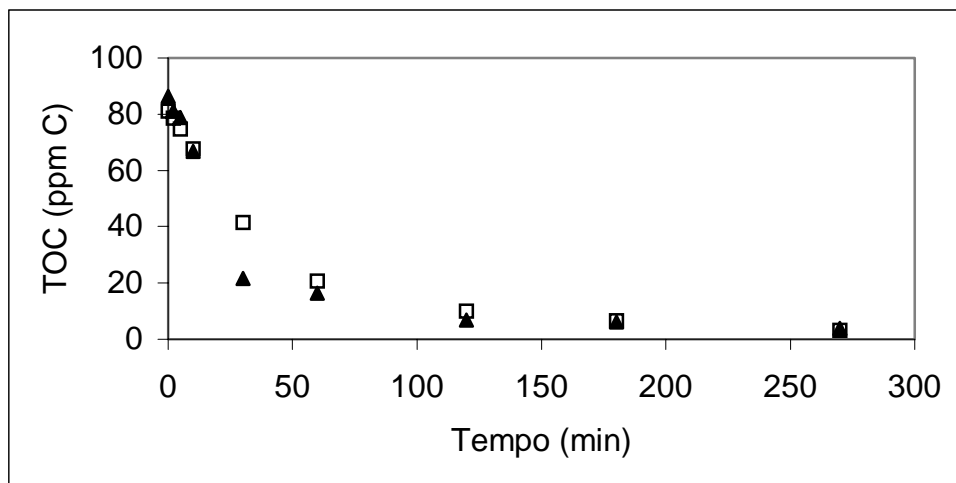


Figura 46. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $[\text{NaCl}] = 200\text{ppm}$; ▲ dados experimentais □ dados calculados pelo modelo.

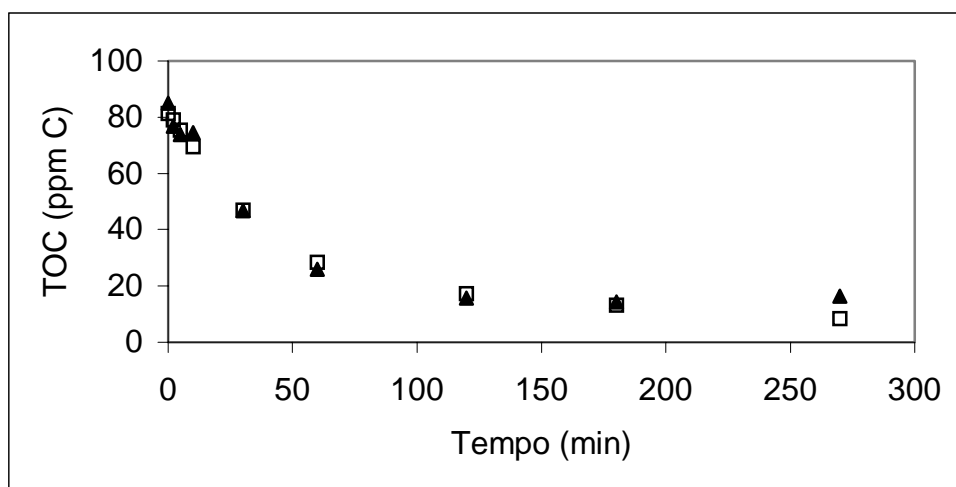


Figura 47. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,75\text{mM}$, $[\text{NaCl}] = 1100\text{ppm}$; ▲ dados experimentais □ dados calculados pelo modelo.

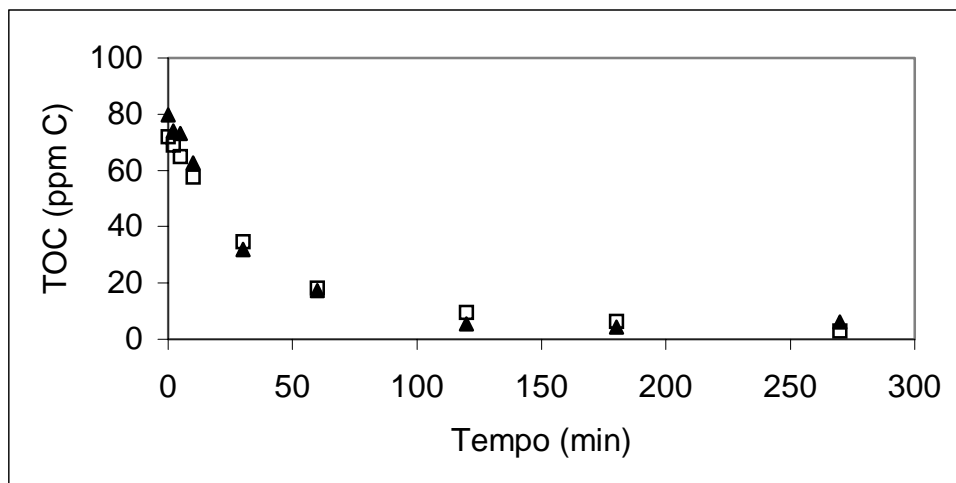


Figura 48. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200\text{mM}$, $[Fe^{2+}] = 1,0\text{mM}$, $[NaCl] = 200\text{ppm}$; ▲ dados experimentais □ dados calculados pelo modelo.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros obtidos pelo modelo. Estes parâmetros foram determinados com 2 neurônios e 1000 iterações servem para descrever o processo de fotodegradação de hidrocarbonetos. Ao contrário dos experimentos realizados em reator solar, não foi considerado o efeito da radiação, pois esta variável não se alterou durante os experimentos, uma vez que foi utilizada a mesma lâmpada em todos os experimentos.

Tabela 11. Pesos (parâmetros) determinados pelo modelo para os dados dos experimentos realizados no reator com luz artificial

Variável de referência	Camada oculta		Camada de saída
	1º neurônio	2º neurônio	1º neurônio
Tempo	1,19E+01	-5,01E-01	-8,34E+00
TOC ₀	-1,09E+00	1,38E-01	2º neurônio
$[H_2O_2]$	-4,62E-01	-2,67E-01	9,84E+00
$[Fe^{2+}]$	-2,55E-01	5,76E-02	bias
$[NaCl]$	1,78E-01	1,97E-01	4,73E-01
Bias	5,17E-01	8,72E-01	

5.4.2. Experimentos com o reator solar tipo filme

Assim como nos experimentos realizados no reator com luz artificial, foram testadas diversas configurações (variando número de neurônios e de iterações), para as redes neurais, e os resultados das correlações obtidas entre os dados experimentais e os dados calculados estão apresentados nas Tabelas 12 e 13. Nestas tabelas constam também o número de parâmetros gerados, em cada configuração testada. A Tabela 12 apresenta os dados de correlação quando se utiliza a radiação incidente como variável de entrada e a Tabela 13 apresenta estes mesmos dados quando não se utiliza a radiação como variável de entrada.

Tabela 12. Coeficientes de correlação em diversas configurações variando o número de neurônios e iterações, para os experimentos realizados em reator solar, considerando os dados de radiação como variável de entrada nas redes neurais

neurônios	iteraões	número de parâmetros		Conjunto de aprendizado	Conjunto de teste
		camada oculta	camada de saída		
2	1000	14	3	0,956	0,974
2	5000	14	3	0,962	0,983
3	1000	21	4	0,972	0,935
3	5000	21	4	0,974	0,933
4	1000	28	5	0,968	0,946
4	5000	28	5	0,979	0,94
5	1000	35	6	0,976	0,953
5	5000	35	6	0,982	0,943

Tabela 13. Coeficientes de correlação em diversas configurações variando o número de neurônios e iterações, para os experimentos realizados em reator solar, sem considerar os dados de radiação como variável de entrada nas redes neurais.

neurônios	iteração	número de parâmetros		Conjunto de aprendizado	Conjunto de teste
		camada oculta	camada de saída		
2	1000	12	3	0,959	0,986
2	5000	12	3	0,96	0,986
3	1000	18	4	0,968	0,982
3	5000	18	4	0,976	0,971
4	1000	24	5	0,967	0,982
4	5000	24	5	0,976	0,972
5	1000	30	6	0,963	0,973
5	5000	30	6	0,979	0,97

As correlações obtidas quando da utilização de 2 neurônios apresentaram os melhores resultados, além da vantagem de estarmos tratando com um modelo com um número menor de parâmetros. Os dados, incluindo a radiação como a variável de entrada, apresentaram resultados um pouco melhores, isto pode ser explicado pela variação da radiação em todos os experimentos. É importante destacar a importância de se ter um modelo incluindo a radiação como variável de entrada, pois a mesma deve ser levada em conta no projeto de processos, visto que os fótons são imprescindíveis e determinantes no processo de fotodegradação. O número de iterações escolhido foi o de 5000 iterações, que é considerado um número baixo. Um aumento deste número não representa melhoria no coeficiente de correlação, embora, para os dados incluindo a radiação, tenha se observado uma melhoria considerável quando se aumenta o número de iterações de 1000 para 5000. Além deste número, nenhuma melhora foi observada.

As Figuras 49 e 50 apresentam a comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo para os experimentos realizados no reator solar e levando em conta a radiação como variável de entrada. A Figura 51 e 52 apresentam os dados experimentais versus os dados calculados para o modelo excluindo a radiação como variável de entrada.

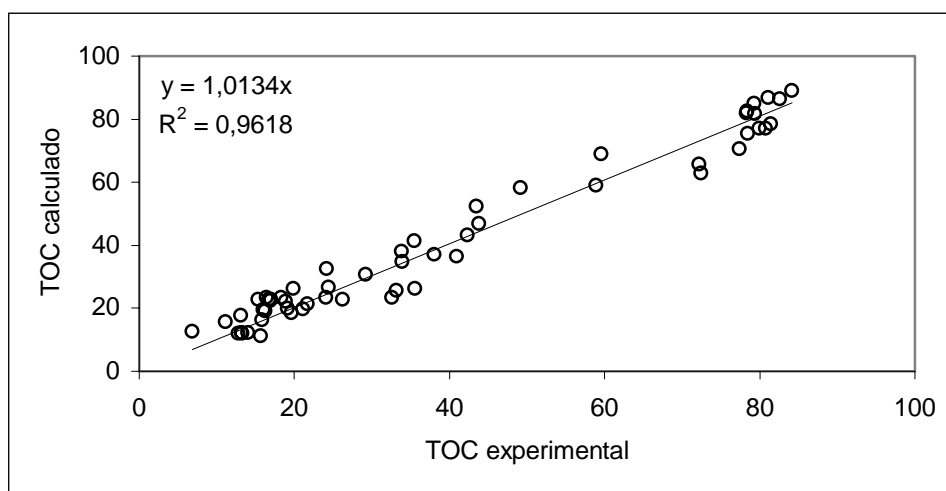


Figura 49. Comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo modelo, incluindo a radiação como variável de entrada, usando 2 neurônios e 5000 iterações. Dados do conjunto de aprendizado.

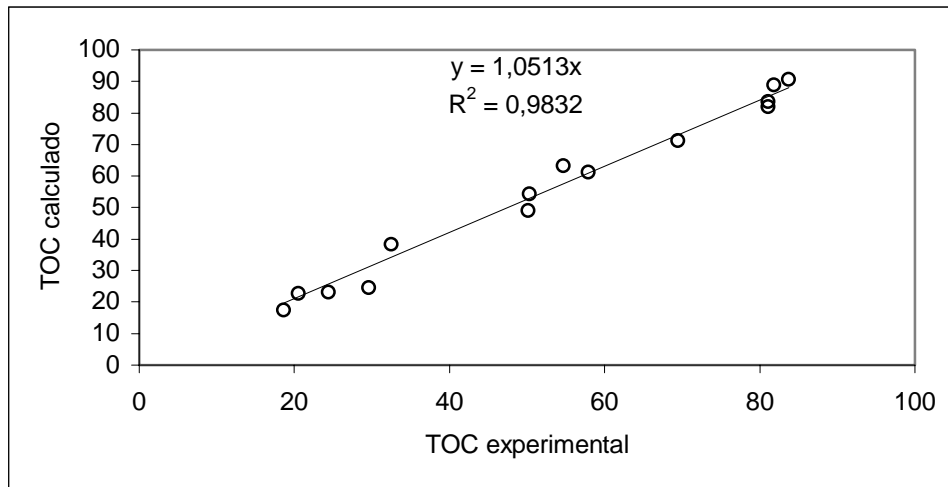


Figura 50. Comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo modelo, incluindo a radiação como variável de entrada, usando 2 neurônios e 5000 interações. Dados do conjunto de teste.

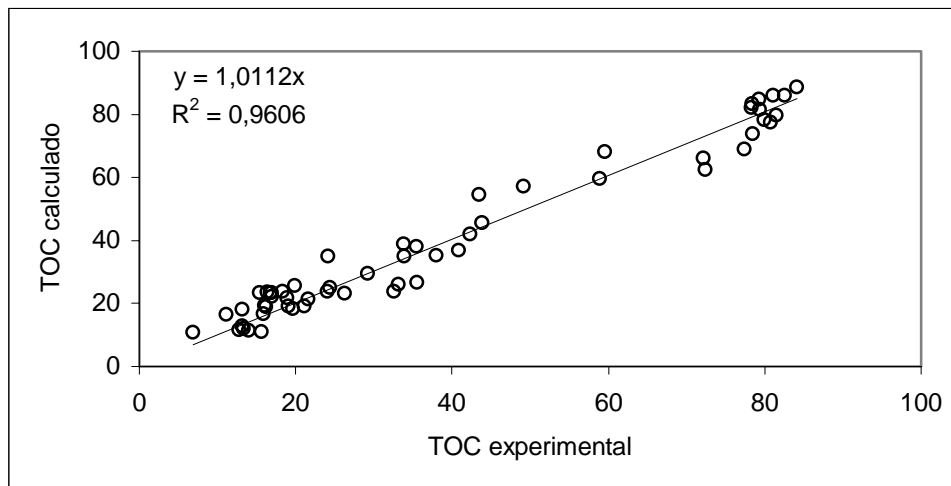


Figura 51. Comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo modelo, excluindo a radiação como variável de entrada, usando 2 neurônios e 5000 interações. Dados do conjunto de aprendizado.

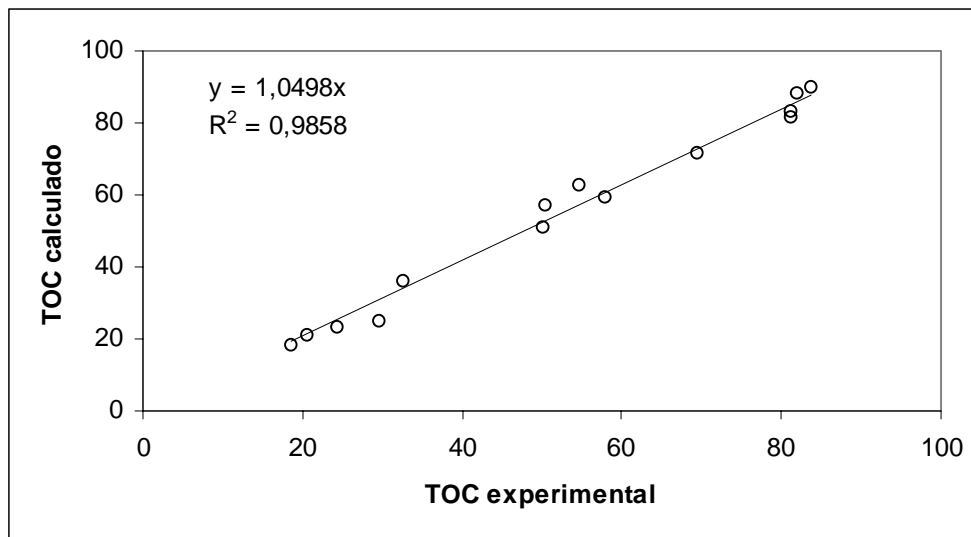


Figura 52. Comparação dos dados experimentais com os dados calculados pelo modelo, excluindo a radiação como variável de entrada, usando 2 neurônios e 5000 interações. Dados do conjunto de teste.

As Figuras 53-62 apresentam a comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelos modelos, com e sem radiação, para cada experimento individualmente. A configuração de rede em todos os diagramas foi de 2 neurônios e 5000 iterações.

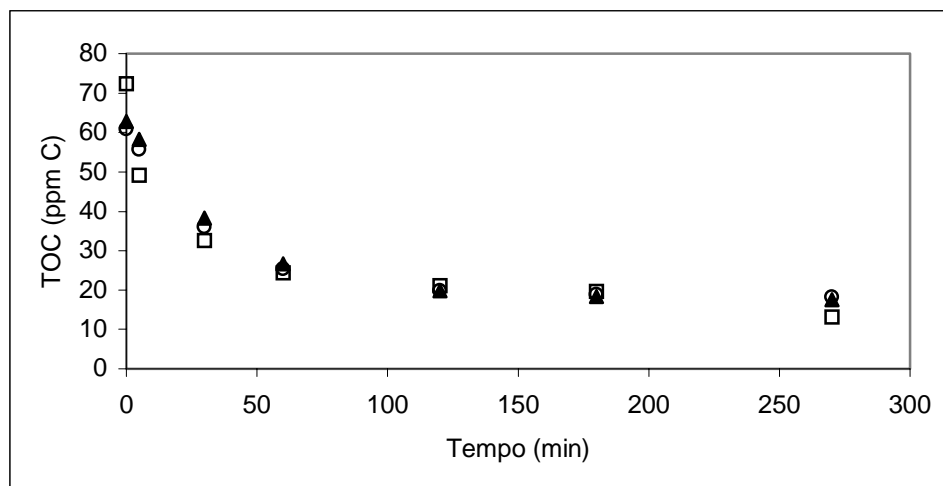


Figura 53. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 150\text{mM}$, $[Fe^{2+}] = 0,75\text{mM}$, $[NaCl] = 1100\text{ppm}$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; □ modelo excluindo a radiação

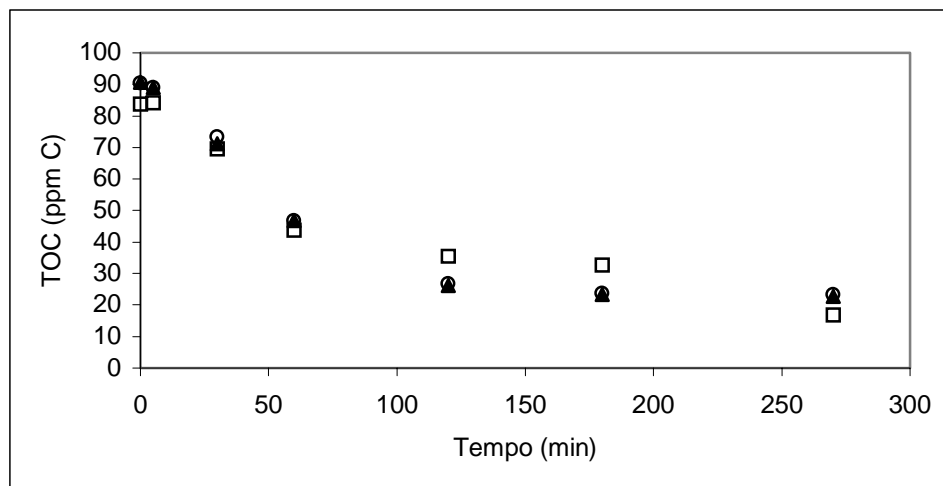


Figura 54. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200mM$, $[Fe^{2+}] = 0,5mM$, $[NaCl] = 2000ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; o modelo excluindo a radiação

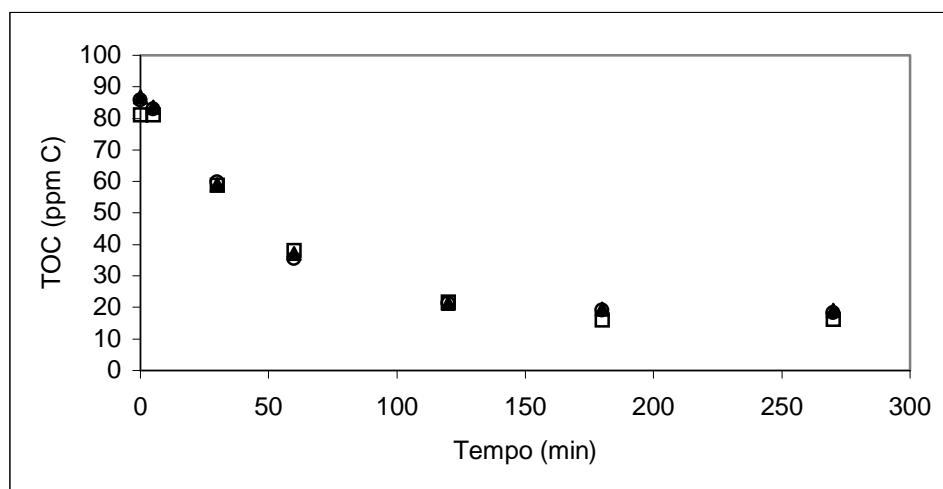


Figura 55. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 100mM$, $[Fe^{2+}] = 1,0mM$, $[NaCl] = 200ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; o modelo excluindo a radiação

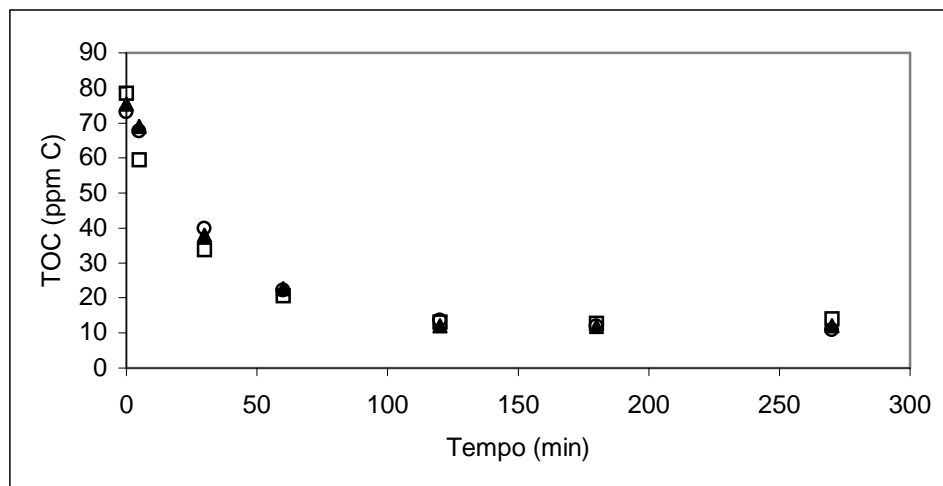


Figura 56. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200\text{mM}$, $[Fe^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $[NaCl] = 200\text{ppm}$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; o modelo excluindo a radiação

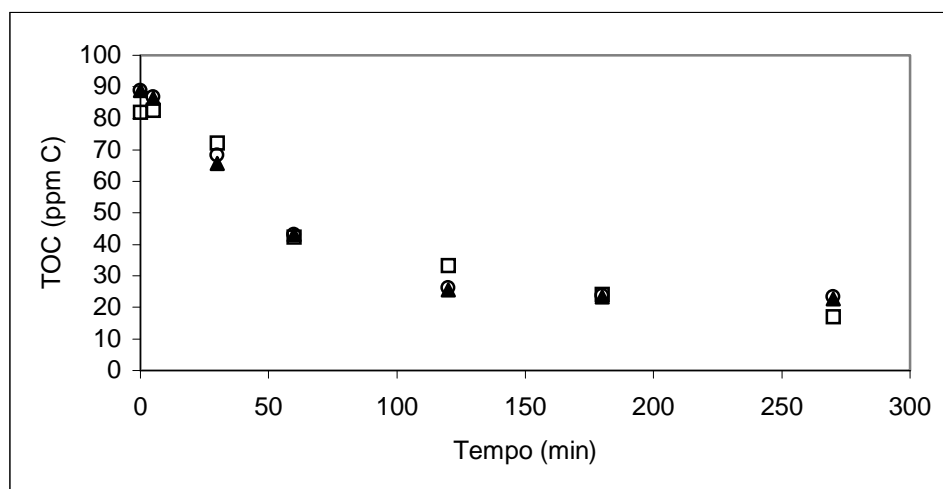


Figura 57. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200\text{mM}$, $[Fe^{2+}] = 1,0\text{mM}$, $[NaCl] = 2000\text{ppm}$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; o modelo excluindo a radiação

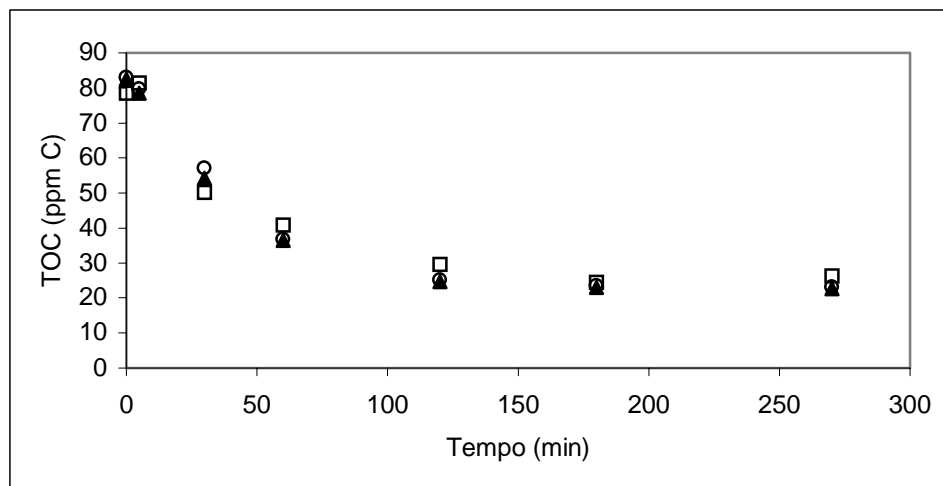


Figura 58. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 100\text{mM}$, $[Fe^{2+}] = 0,5\text{mM}$, $[NaCl] = 2000\text{ppm}$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; o modelo excluindo a radiação

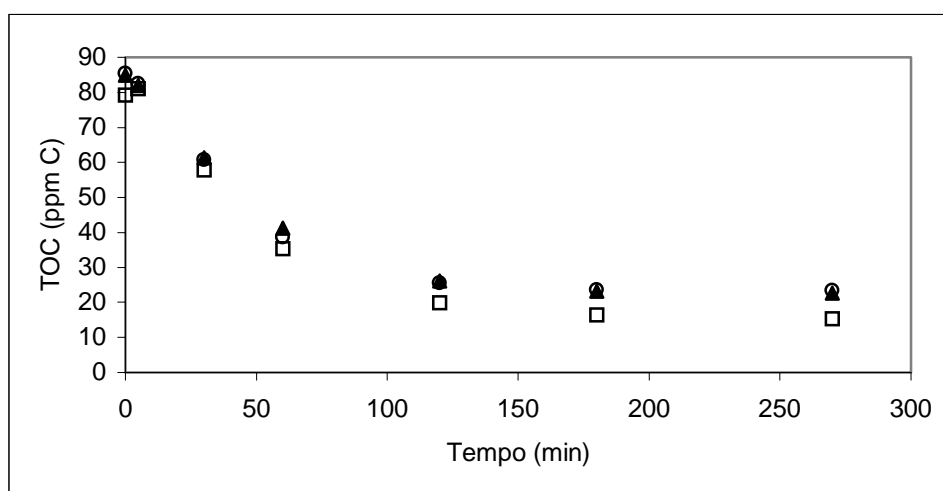


Figura 59. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200\text{mM}$, $[Fe^{2+}] = 1,0\text{mM}$, $[NaCl] = 2000\text{ppm}$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; o modelo excluindo a radiação

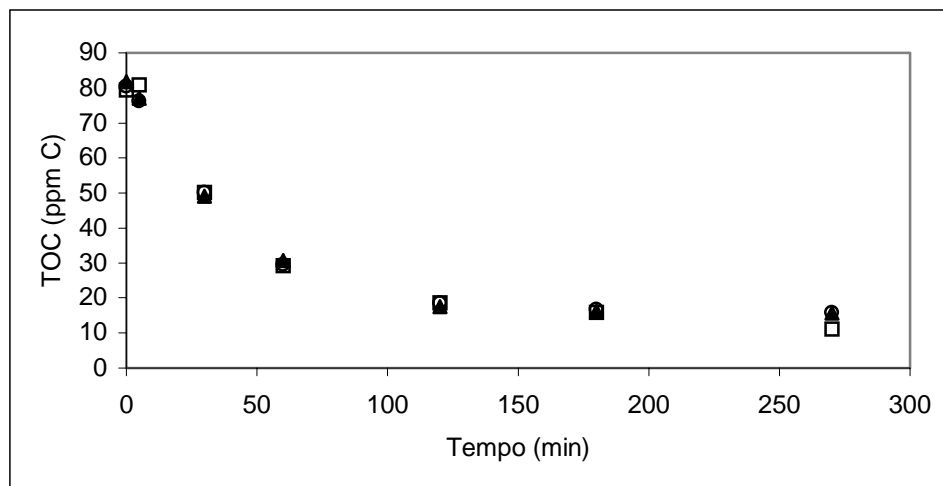


Figura 60. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 100mM$, $[Fe^{2+}] = 0,5mM$, $[NaCl] = 200ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; o modelo excluindo a radiação

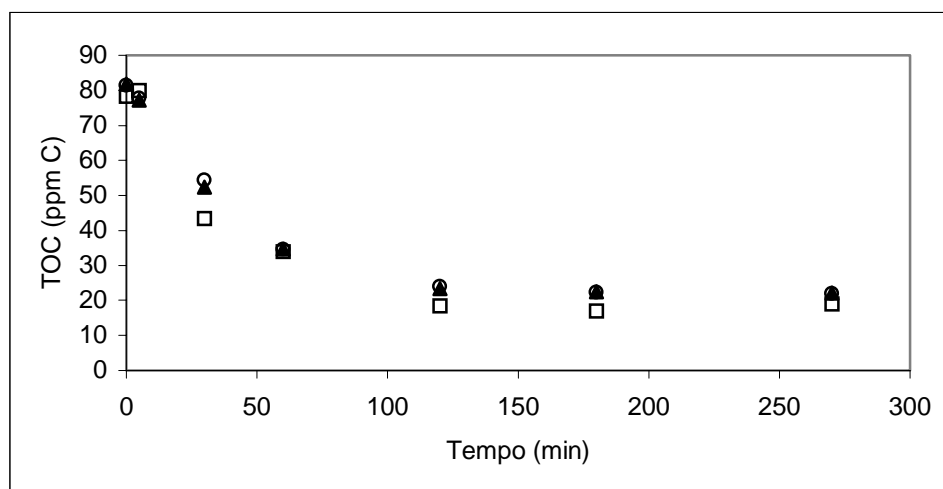


Figura 61. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 150mM$, $[Fe^{2+}] = 0,75mM$, $[NaCl] = 200ppm$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; o modelo excluindo a radiação

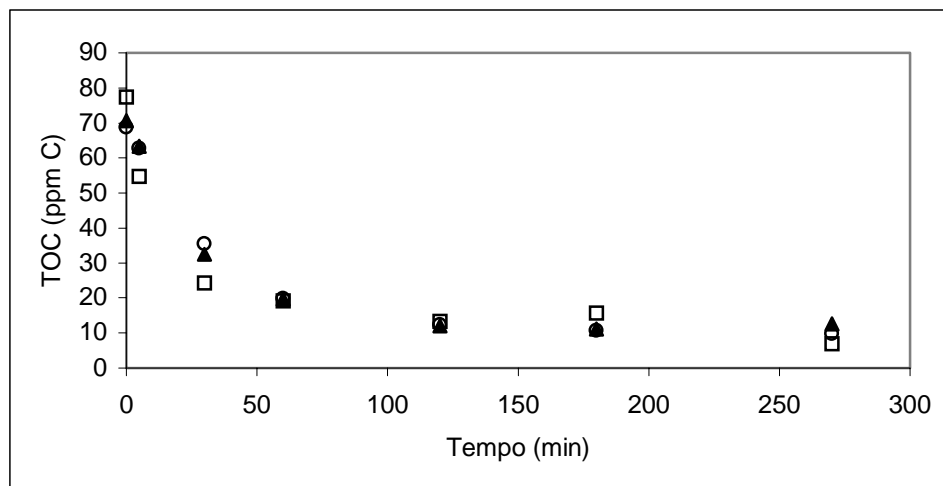


Figura 62. Comparação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo. $[H_2O_2] = 200\text{mM}$, $[Fe^{2+}] = 1,0\text{mM}$, $[NaCl] = 200\text{ppm}$; experimental; ▲ modelo incluindo a radiação; o modelo excluindo a radiação

Podemos observar que, apesar de alguns pequenos desvios em pontos isolados, o modelo representa de forma satisfatória os experimentos de fotodegradação, descrevendo o comportamento das curvas em toda a sua plenitude. Este modelo permitirá o dimensionamento e eventual determinação de rendimento de um processo de fotodegradação de hidrocarbonetos. Os parâmetros gerados pelo modelo que leva em conta a radiação e pelo modelo que desconsidera a radiação como variável de entrada estão apresentados nas Tabelas 14 e 15 respectivamente.

Tabela 14. Pesos (parâmetros) determinados pelo modelo, levando em conta a radiação como variável de entrada, para os dados dos experimentos realizados no reator solar tipo filme.

Variável de referência	Camada oculta		Camada de saída
	1° neurônio	2° neurônio	1° neurônio
Tempo	7,8795	0,49018	-14,42
TOC ₀	-1,3524	3,9643	2° neurônio
[H ₂ O ₂]	0,016463	-0,54852	12,983
[Fe ⁺²]	-0,025022	0,13842	Bias
[NaCl]	-0,028623	7,4336	0,40943
Radiação	2,6095	-1,6964	
Bias	0,99675	0,94136	

Tabela 15. Pesos (parâmetros) determinados pelo modelo, desconsiderando a radiação como variável de entrada, para os dados dos experimentos realizados no reator solar tipo filme.

Variável de referência	Camada oculta		Camada de saída
	1° neurônio	2° neurônio	1° neurônio
Tempo	10,461	-0,00886	-10,641
TOC ₀	-1,3143	2,9541	2° neurônio
[H ₂ O ₂]	0,020531	-0,60901	9,1801
[Fe ⁺²]	0,010835	0,19585	Bias
[NaCl]	0,008058	4,8963	0,4729
Bias	0,51706	0,87187	

O modelo do processo, baseado em redes neurais artificiais, demonstrou ser capaz de descrever o processo de fotodegradação, mesmo quando se utiliza a radiação solar incidente. Este modelo gerado por qualquer conjunto de dados apresentado nas Tabelas 14 e 15 é capaz de prever com precisão satisfatória as curvas cinéticas de destruição de compostos orgânicos, hidrocarbonetos presentes na gasolina e em efluentes aquosos, neste caso, pelo processo foto-Fenton.

Capítulo VI

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÃO

A degradação fotoquímica de hidrocarbonetos presentes na gasolina presentes em efluentes aquosos demonstra uma considerável viabilidade técnica, apesar do efeito negativo apresentado pela presença do sal, não permitindo a mineralização total dos hidrocarbonetos. O ferro tem o efeito positivo mais importante, fato devidamente explicado por este ser o catalisador do processo. A presença dos fótons é imprescindível, visto que a reação de Fenton apresentou rendimento máximo de 15%, porém, apenas estes são insuficientes para promover a degradação dos hidrocarbonetos, pois a fotólise demonstrou que a luz, pura e simples, tem pouca influência sobre a degradação dos hidrocarbonetos, tendo degradado menos de 4% em termos de teor de carbono orgânico total.

O Processo foto-Fenton demonstrou total capacidade de degradação dos hidrocarbonetos alifáticos constituintes do petróleo presentes na água. O tempo de reação é considerado relativamente alto, especialmente quando comparado com hidrocarbonetos aromáticos, este fato indica a boa estabilidade destes compostos. Apesar disto, os percentuais de degradação variando entre 80% e 90%, obtidos em nossos experimentos, no tempo reacional de quatro horas e trinta minutos, indica a viabilidade técnica desta tecnologia.

Os experimentos com a utilização do reator solar confirmam a possibilidade de aplicação deste processo em campos de produção de petróleo. Durante estes experimentos foi monitorada também a radiação incidente, de forma a termos um modelo do processo que incluísse este parâmetro. Observou-se que os experimentos realizados no reator solar apresentaram taxa inicial de reação um pouco maior que os experimentos realizados no reator com luz artificial. Isto ocorre, porque no início da reação o controle do processo é dado pela reação Fenton, que é térmica. O restante do processo é controlado pelo processo foto-Fenton, que, essencialmente é controlado pela quantidade de fótons presente na reação, por isso os experimentos realizados no reator tipo lâmpada apresentam melhor desempenho que os experimentos em reator solar.

A temperatura, em nosso caso específico, não foi controlada, visto que o propósito era operar em condições o mais próximo possível de uma possível operação em campo, como por exemplo na unidade de tratamento de Guamaré/RN. A temperatura de operação no reator será bastante alta (entre 50 °C e 60 °C – temperatura normal na região), semelhante a temperatura de misturas similares in locu.

O trabalho demonstra a aplicabilidade do processo foto-Fenton na degradação de hidrocarbonetos em efluentes aquosos, permitindo um posterior tratamento e reutilização destas águas em irrigação por exemplo. O reator pode operar com irradiação solar, pois este tipo de reator apresentou resultados tão bons quanto o reator que opera com luz artificial, tendo a vantagem de se ter uma economia considerável.

O aumento de escala pode ser feito através dos parâmetros determinados (vazão, área e volume irradiados, volume tratado e tempo reacional). Os principais parâmetros são a área e o volume irradiados que devem ser relacionados com o volume total tratado. É importante salientar que a área necessária para processar um volume tão alto quanto o que é produzido em Guamaré/RN, será muito grande, porém o campo apresenta bastante área disponível, o que permite, do ponto de vista técnico, a implantação do processo.

O modelo do processo baseado em redes neurais apresentou resultados bastante satisfatórios e demonstrou ser capaz de descrever o processo de fotodegradação. O modelo gerado foi capaz de reproduzir os dados experimentais, e, ainda, conseguiu descrever muito bem os dados que não foram utilizados na determinação dos parâmetros, ou seja o conjunto de teste foi bem representado pelos parâmetros gerados a partir do conjunto de aprendizado.

Alguns experimentos foram realizados com o efluente bruto, coletado na estação de tratamento da UPTF (Unidade de Processamento e de Tratamento de Fluidos) de Guamaré, e foi observado um comportamento semelhante ao apresentado pelos experimentos realizados com o efluente mimetizado, porém, como se tratava de baixas concentrações, os equipamentos e métodos de análise disponíveis não foram capazes de monitorar de forma satisfatória a degradação destes compostos.

Para trabalhos futuros podemos sugerir uma avaliação econômica da implantação e manutenção deste processo, para verificar sua eficiência e eficácia técnica (comprovada por este trabalho) e econômica. Esta avaliação econômica passa desde os custos de implantação (área irradiada, volume a ser tratado, etc.), até os custos de manutenção, onde deve-se observar principalmente o custo dos reagentes, em especial do peróxido, que apresenta o maior custo, e os custos de acidificação e neutralização.

É importante estudar também uma redução das quantidades de reagentes, no processo, visto que foi observado, neste trabalho, estarmos trabalhando com provável excesso, em especial de peróxido, por isso, sugere-se um deslocamento do planejamento aqui realizado, visando reduzir as quantidades utilizadas dos reagentes em questão.

Douglas do Nascimento Silva, 10 de outubro de 2002

Para proceder experimentos com o efluente bruto, deve-se dispor de métodos analíticos de maior precisão, que sejam capazes de analisar substâncias na ordem de ppb (partes por bilhão), como por exemplo, um HPLC acoplado ao massa.

Um acompanhamento da toxicidade dos compostos gerados durante a reação é um estudo que pode viabilizar ainda mais a aplicação deste processo, pois dependendo do nível de toxicidade que estes compostos apresentem, este efluente pode ser lançado a lagoas de estabilização, para que sejam consumidos por via biológica.

Deve-se também monitorar outros poluentes, como os sulfetos, por exemplo, visto que os mesmos, também apresentam toxicidade e altos teores nestas águas. Todas essas sugestões visam tão somente a melhoria do processo aqui apresentado, de forma que o mesmo se torne economicamente competitivo, e possa promover um tratamento adequado às águas de produção de campos produtores de petróleo, não só tornando possível sua utilização em irrigação por exemplo, mas principalmente evitando um dano ambiental, que vem agredindo nosso maior bem de consumo, a água.

Capítulo VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. *Appl. Catal. B: Environ*, v. 14, p. 55, 1997.

ALFANO, O.M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A.E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catalysis today*, v.58, p. 199-230, 2000.

BATTISTONI, P.; BOCCADORO, R.; BOLZONELLA, D.; PEZZOLI, S. Optimization of Chemical and Physical Pretreatments in a Platform for the Treatment of Liquid Industrial Wastes, *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 40, p. 4506-4512, 2001.

BHAT, N. V.; MCAVOY, T. Use of neural nets for dynamic modeling and control of chemical process systems. *Computers & Chemical Engineering*, v.14, n.4, p.573-583, 1990.

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.

BRAGA, A. P.; LUDERMIR T. B.; CARVALHO, A. C. L. F.; *Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2000.

BRAUN, A. M.; OLIVEROS, E. How to Evaluate Photochemical Methods for Water Treatment. *Wat. Sci. Tech.*, v.35, p.17-23, 1997.

BRAUN, A.M.; JAKOB, B.; OLIVEROS, E; NASCIMENTO, C.A.O., Up-Scaling Photochemical Reactions. *Advances in Photochemistry*, v.18, p.253-313, 1993.

CHAN, W.M.; NASCIMENTO, C.A.O. Use of Neural Networks for Modeling of Olefin Polymerization in High Pressure Tubular Reactors, *J. Applied Polymer Science*, v.53, p.1277-1289, 1994.

- CHEN, J.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H. Photochemical elimination of phenols and cod in industrial wastewaters, *Wat. Sci. Tech.*, v.35, p.231-23, 1997.
- CONAMA 20, RESOLUÇÃO CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) Nº 20, de 18 de junho de 1986, Publicado no Diário Oficial da União de 30/07/86. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em 17 de setembro de 2002.
- COX, A.; KEMP, T. J. *Introductory Photochemistry*. London: McGraw-Hill, 1971.
- 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.
- CUNDALL, R. P.; GILBERT, A. *Photochemistry*. London: Thomas Nelson, 1970.
- DAYHOFF, J.E., *Neural Network Architectures - An Introduction*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- DING, Z. Y.; FRISCH, M. A.; LI, L.; GLOYNA, E. F. Catalytic Oxidation in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* v.35, p.3257-3279, 1996.
- DOMÍNGUEZ, C.; GARCÍA, J.; PEDRAZ, M.A.; TORRES, A.; GALÁN, M.A. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water, *Catalysis today*. v.40, p.85-101, 1998.
- DUFFE, J. A.; BECKMAN, W, A. *Solar Engineering Process of Thermal Processes*. 2nd Edition, New York: John Wiley & Sons, 1991.
- ERHARDT, M. G.; GRAY, K. A.; BICEGO, M. C., Sunlight-compositional alterations in fine a water-soluble fraction of a crude oil. *Mar. Chem.* v.37, p.53-64, 1992.
- FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. *Atm. Environ.*, v.24, p.79-89, 1990.

- FENTON, H. J. H., Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. *J. Chem. Soc.*, v.65, p.899-910, 1894.
- GALLARD, H.; DE LAAT, J.; LEGUBE, B.; Influence du pH sur la Vitesse D'oxydation de Composés Organiques par $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ Mécanismes Reactionales et Modélisation. *New J. Chem.*, p.263-268, 1998.
- GIROTO, J. A., *Estudo do Processo de Degradação Fotoquímica de Soluções Aquosas de Álcool Polivinílico*, 2002, 93f. (Dissertação), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo.
- GÖB, S.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S.H.; STRAUB, M.; BRAUN, A.M.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. Modeling the kinetics of a photochemical water treatment process by means of artificial neural networks. *Chem. Eng. Proc.*, v.38, p.373-382, 1999.
- GUARDANI, R. *Aplicação de redes neurais na medição de distribuição de tamanhos de partículas por difração laser*. 1997. Tese de Livre-Docência, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São paulo.
- GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O.; GUARDANI, M.L.G.; MARTINA, M.H.R.B.; ROMANO, J. Study of Atmospheric Ozone Formation by Means of a neural Network-Based Model, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, v.49, p.316-323, 1999.
- GUEDES, C. L. B. *Fotodegradação de petróleo sobre a água do mar. Estudo do processo natural e do efeito da adição de tetrafenilporfina*. 1998, 163f. (Tese). Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- HABER, F.; WEISS, J., *J. Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, v.147, p.332, 1934.
- HAYKIN, S. *Neural networks: a comprehensive foundation*. New York: Macmillan, 1994.

- 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.
- HOSKINS, J. C.; HIMMELBLAU, D. M., Artificial neural network models of knowledge representation in chemical engineering , *Computers & Chemical Engineering*, v.12, n.9, p. 881-890, 1988.
- HOSKINS, J. C.; HIMMELBLAU, D. M., *Fault detection and diagnosis using artificial neural networks*, In *Artificial Intelligence in Process Engineering*, New York: Academic Press, 1990, p.123-160.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. *Waste Manag.* v.13), p.361, 1993.
- INCE, N. H. Critical Effect of Hydrogen Peroxide in Photochemical Dye Degradation. *Water Research*, v.33, n.4, p.1080-1084, 1999.
- KIM, S.; VOGELPOHL, A. Degradation of pollutants by the photo-Fenton-process, *Chem. Eng. Technol*, v.21, p.187-191, 1998.
- 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.
- KONG, S.; WATTS, R. J.; CHOI, J. Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide, *Chemosphere*, v.37, p.1473-1482, 1998.
- KOVACS, Z.L. *Redes neurais artificiais*. Fundamentos e aplicações. São Paulo: Edição Acadêmica, 1996.

- KRUTZLER, T.; BAUER R. Optimization of A Photo-Fenton Prototype Reactor, *Chemosphere*, v.38, p.2517-2532, 1999.
- KRUTZLER, T.; FALLMANN, H.; MALETZKY, P.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. Solar Driven Degradation of 4-Chlorophenol, *Catal. Today*, v.54, p.321-327, 1999.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M.; Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.*, v.93, p.671-698, 1993.
- LU MING-CHUN; CHEN JONG-NAN; CHANG CHEU-PING. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent, *Chemosphere* v.35, n.10, p.2285-2293, 1997.
- LUNA, A. J., *Estudo Cinético da Oxidação Úmida Catalítica do Fenol em um Reator a Leito de Lama*, 2000, 121f. (Dissertação), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- MACKAY, D.; MCAULIFE, A. D. Fate of Hydrocarbons Discharge at Sea. *Oil & Chem. Polluts.* v.5, p.1-20, 1988.
- MARTYANOV, I. N.; SAVINOV, E. N. Mineralization of Organic Compounds in Photochemical and Photocatalytic Systems. Comparative Analysis for the Example of Methylviologen Photooxidation, *Catalysis Today*. v.39, p.197-205, 1997.
- MARTYANOV, I.N.; SAVINOV, E.N.; PARMON, V.N. A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and photocatalytic systems. 1. Phenol photooxidation promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v.107, p.227-231, 1997.
- MCAULIFFE, C. Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin, Olefin, Acetylene, Cycloolefin and Aromatic Hydrocarbons, *J. Phys. Chem.*, v.70, p.1267-1275, 1966.

- MILLER, C. M.; VALENTINE, R. L.; ROEHL, M. E.; ALVAREZ, P. J. J. *Water Res.* V.30, p.2579, 1996.
- MORAES, J.E.F.; WILL, I.B.S.; YU, J.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R., Photocatalytic degradation of phenol in water by the photo-Fenton process. 3rd European Congress of Chemical Engineering, June 25-28, Nuremberg, Germany. Proceedings (CD-ROM), 2001.
- MUROV, S. L., *Handbook of Photochemistry*, New York: Marcel Dekker Inc., 1973.
- 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. Photoinduced Mineralization of Xylidine by the Fenton Reagent. 2. Implications of the Precursors Formed in the Dark. *Environ. Sci. Technol.* v.32, p.3282-3285, 1998.
- NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R. Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes. *Computer Chem. Engng.*, v.24, p.2303-2314, 2000.
- NASCIMENTO, C.A.O.; GIUDICI, R., Neural Network Based Approach for Optimisation Applied to an Industrial Nylon-6,6 Polymerisation Process, *Comp. Chem. Eng.*, v.22, 595-600, 1998.
- NASCIMENTO, C.A.O.; GIUDICI, R.; SCHERBAKOFF, N. Modeling of industrial nylon-6,6 polycondensation process part 2:neural networks and hybrid models. *J. Applied Polymer Science*, v.72, p.905-912, 1999.
- NASCIMENTO, C.A.O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Neural network modelling for photochemical processes, *Chem. Eng. Processing*, v.33, p.319-324, 1994.

- NASCIMENTO, C.A.O.; GUARDANI, R.; GIULIETTI, M. Use of Neural Networks in the Analysis of Particle Size Distributions by Laser Diffraction, *Powder Technology*, v.90, p.89-94, 1997.
- NELSON, M. M.; ILLINGWORTH, W. T. *A Practical Guide to Neural Nets*, New York: Addison-Wesley Publishing Company, 1991.
- NICODEM, D. E.; FERNANDES, M. C. Z.; GUEDES, C. L. B.; CORRÊA, R. J. Photochemical Process and the environmental impact of petroleum spills. *Biogeochem.*, v.39, p.121-138, 1997.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. *Solar En.* v.56, p.471, 1996.
- OLIVEROS, E.; BENOIT-MARQUIE, F.; PUECH-COSTES, E.; MAURETTE, M.T.; NASCIMENTO, C.A.O. Neural Network Modeling of the Photocatalytic Degradation of 2,4-dihydroxybenzoic Acid in Aqueous Solution, *Analisis*, v.26, p.326-332, 1998.
- OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A.M. *Chemical Engineering and Processing*, v.36, p.397-405, 1997.
- OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, *Wat. Sci. Tech.*, v.35, p.223-230, 1997b.
- PAYNE, J. R.; PHILIPS, C. R., Photochemistry of Petroleum in Water. *Env. Sci. and Tech.*, v.19 n.7, p.569-579, 1985.
- PEAKE, E.; HODGSON, G. W. Alkanes in Aqueous Systems. I. Exploratory Investigations on the Accommodation of C₂₀-C₃₃ n-Alkanes in Distilled Water and Occurrence in Natural Water Systems., *The Journal of the American Oil Chemists Society*, v.43, p.215-22, 1966.

- PEAKE, E.; HODGSON, G. W. Alkanes in Aqueous Systems. II. The Accommodation of C₁₂-C₃₆ n-Alkanes in Distilled Water. *The Journal of the American Oil Chemists Society*, v.43, p.215-222, 1967.
- PERCHERANCIER, J. P.; CHAPELON, R.; POUYET, B. *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* v.87, p.261, 1995.
- PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÉNECH, X., PERAL, J., Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Textile Effluents. *Water Research*, v.36, p.2703-2710, 2002.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, v.26, p.944-951, 1992.
- PIGNATELLO, J. J.; LIU, D.; HUSTON, P. Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction. *Environ. Sci. Technol.*, v.33, p.1832-1839, 1999.
- RIDEH, L.; WEHRER, A.; RONZE, D.; ZOULALIAN, A. Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspension: Modeling of Reaction Rate, *Industrial Engineering Chemical Research*, v.36, p.4712-4718, 1997.
- ROHATGI-MUKHERJEE K. K. *Fundamentals of Photochemistry*, New Delhi: Wiley Eastern Limited, 1978.
- ROSSETTI, G. H.; ALBIZZATI, E. D.; ALFANO, O. M. Decomposition of an Organic pollutant in Water Using the Photo-Fenton Reaction. Trabalho apresentado no I Encontro sobre aplicações ambientais de Processos Oxidativos Avançados, realizado de 08 a 10 de outubro de 2001, em Águas de São Pedro – SP.
- 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.

- RUMELHART, D.; MCCLELLAND, J. *Parallel distributed processing explorations in the microstructure of cognition*, Cambridge: v.1, MIT, 1986, cap. 8.
- SERRANO, B.; LASA, H. Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants: Kinetic Modeling and Energy Efficiency, *Industrial Engineering Chemistry Research* v.36, p.4705-4711, 1997.
- SERRANO, B.; LASA, H. Photocatalytic Degradation of Water Organic Pollutants: pollutant reactivity and kinetic modeling, *Chemical Engineering Science* v.54, p.3063-3069, 1999.
- SEVERINO, D. *Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete por diferentes tipos de petróleo e óleo diesel*. 1997, 124f. (Dissertação), Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SEYMOUR, R. J.; GEYER, R. A., Fates and Effects of oil spills. *Annu. Rev. Ener. Env.* v.17, p.261-283, 1992.
- SILVA, D.N.; MOTA, A.L.N.; MORAES J.E.F.; LIMA, C. K. M.; OLIVEIRA, H.N.M.; CHIAVONE-FILHO, O. Determinação De Dados De Equilíbrio Líquido- Vapor (Elv) Para Sistemas Aquosos Contendo Hidrocarbonetos Utilizando Um Ebulliômetro De Othmer. Trabalho apresentado no XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ 2002).
- SILVARES, A. F. M., *Modelagem matemática de reatores fotoquímicos aplicados ao tratamento de efluentes*. 2001, 106f. (Dissertação) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Steering Committee for Petroleum in the Marine Environment Update. Oil in the Sea: inputs. Fates and effects. Nat. Acad. Press, Chap. 1, Washington DC, USA (1985).

- SU, H. T.; McAVOY, T.; WERBOS, P. Long-term predictions of chemical processes using recurrent neural networks: A parallel training approach., *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.31, p.1338-1352, 1992.
- SUN, Y.; PIGNATELLO, J. J. Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. *Environ. Sci. Technol.*, v.27, p.304-310, 1993.
- SÝKORA, J.; PADO, M.; TATARKO, M.; IZAKOVIC, M., Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals¹. *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.*, v.110, p.167-175, 1997.
- SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C., KAUL, S. N., A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes by Electrochemical Process, Ozone, Hypochlorite and Fenton Reagent., *Water Research*, v.35, n.9, p.2129-2136, 2001.
- TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; OSHIRO, P.; NASCIMENTO, C.A.O., Degradation of silicone polymer by Fenton and photochemically enhanced Fenton reactions. Symposium on Updates in Photochemical Technology, September 20, Karlsruhe, Germany. Proceedings (Abstracts), 2001.
- TOPUDURTI, K.; WOJCIECHOWSKI, M.; ANAGNOSTOPOULOS, S.; EILERS, R. Field Evaluation of a Photocatalytic Oxidation Technology, *Water Science Technology*, v.38, n.7, p.117-125, 1998.
- UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Replacement of H_2O_2 by O_2 in Fenton and Photo-Fenton Reactions. *Chemosphere*, v.41, p.1187-1192, 2000.
- UV – América do Sul, UV index forecast, Institute of medical physics and biostatistics, University of veterinary medicine Vienna. Disponível em: <http://i115srv.vu-wien.ac.at/uv/uv_online.htm>. Acesso em 17 de setembro de 2002.

- UV – Planeta terra, UV index forecast, Institute of medical physics and biostatistics, University of veterinary medicine Vienna. Disponível em: <http://i115srv.vu-wien.ac.at/uv/uv_online.htm>. Acesso em 17 de setembro de 2002.
- WALLING, C., Fenton's Reagent Revisited, *Accounts of Chemical Research*, v.8, p.125-131, 1975.
- WANG, Q., LEMLEY, A. T., Kinetic Model and Optimization of 2,4-D Degradation by Anodic Fenton Treatment, *Environ. Sci. Technol.*, v.35, p.4509-4514, 2001.
- WATTS, R. J.; HALLER, D. R.; JONES, A. P.; TEEL, A. L. A Foundation for the Risk-Based Treatment of Gasoline-Contaminated Soils Using Modified Fenton's Reaction, *J. Hazard. Mater.*, v.76, p.73-89, 2000.
- WAYNE, R. P. *Photochemistry*, London: Butterworths, 1970.
- WELLS, C. H. J., *Introduction to Molecular Photochemistry*. London: Chapman & Hall, 1972.
- WENZEL, A.; GAHR, A.; NIESSNER, R., TOC-Removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor, *Water research* v.33, n.4, p.937 – 946, 1999.
- WILL, I. B. S.; MORAES, J. E. F.; CHIAVONE-FILHO, O.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Degradação Fotocatalítica de Fenol utilizando o Processo Foto-Fenton., Trabalho apresentado no I Encontro sobre Processos Oxidativos Avançados, 2001.
- WILL, I.B.S.; YU, JOANNA; MORAES, J.E.F.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R., Degradation of organic compounds in water by the photo-Fenton process. VI Southern Hemisphere Meeting on Minerals Technology, May 27-June 1, Rio de Janeiro, Brazil. Proceedings, v.2, p.616-620, 2001b.