

JOSÉ ERMÍRIO FERREIRA DE MORAES

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NA
DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTENDO
POLUENTES ORGÂNICOS**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia**

**São Paulo
2003**

JOSÉ ERMÍRIO FERREIRA DE MORAES

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NA
DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTENDO
POLUENTES ORGÂNICOS**

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia**

**Área de Concentração:
Engenharia Química**

**Orientador:
Cláudio A. O. do Nascimento**

**São Paulo
2003**

Moraes, José Ermírio Ferreira

Aplicação do Processo Foto-Fenton na Degradação de Efluentes Industriais contendo Poluentes Orgânicos. São Paulo, 2003.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1 .Foto-Fenton 2. Hidrocarbonetos

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Química II.t

Ao meu avô Prof. Jorge de Melo Cahú

AGRADECIMENTOS

À minha família: Irene Antônia Ferreira de Moraes, Edvaldo de Moraes e Edvaldo Jorge Ferreira de Moraes.

À minha namorada Georgina de Santana Farias Santos e toda a sua família: Néelson Farias Santos, Valdice de Santana Farias Santos, Bárbara de Santana Farias Santos, Lílian de Santana Farias Santos e Nelma de Santana Farias Santos, pelo suporte emocional que estas pessoas me disponibilizaram.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento e aos meus co-orientadores: Prof. Dr. Roberto Guardani e Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho.

Ao Prof. Dr. Frank Herbert Quina pela ajuda durante o projeto dos reatores solares e pela revisão de trabalhos científicos.

Aos meus companheiros de laboratório de fotoquímica do Departamento de Engenharia Química da USP: Adriana, Airton, Amílcar, Antonio Carlos, Daniele, Denise, Douglas, Isabela, Jeanne, Joanna, Mirian e Sabrina.

À Carminha, secretária do Laboratório de Simulação e Controle de Processos da USP, e aos amigos: Ana Cristina, Cláudia, José Luiz, Marco, Pedro, Plácido, Rachel, Rita, Rosana, Rubens e Soraya, pelo companheirismo.

Ao pessoal que compõe os laboratórios de Meio Ambiente e de Termodinâmica e Fotoquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Ana Karla, André, Anita, Huganisa, Humberto, Kelly, Lívia, Rosiane, Sara Amélia e Wellington. Um agradecimento a Mazinha (secretária do DEQ/UFRN) pelo suporte quanto a questões burocráticas no período em que estive no Rio Grande do Norte.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e ao Instituto de Astronomia e Geofísica (IAG) da USP, pelo fornecimento de dados de radiação solar necessários para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Combustíveis da UFRN pelo suporte em análises cromatográficas da água produzida em campos de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte.

Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO		i
ABSTRACT		ii
LISTA DE TABELAS		iii
LISTA DE FIGURAS		v
LISTA DE SÍMBOLOS		xii
1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1.	Processos Oxidativos Avançados	5
2.1.1.	Processos Heterogêneos	6
2.1.2.	Processos Homogêneos	9
2.2.	Processo foto-Fenton	11
2.3.	A Radiação Solar	13
2.3.1.	O Uso da Radiação Solar como Fonte de Energia	14
2.4.	Reatores Solares	16
3.	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO FENOL VIA PROCESSO FOTO-FENTON	18
3.1.	Reagentes e Materiais	19
3.2.	Métodos de Análise	19
3.3.	Montagem Experimental	19
3.4.	Procedimento Experimental	21
3.5.	Resultados e Discussão	25
3.5.1.	Primeiro Plano de Experimentos	26
3.5.2.	Segundo Plano de Experimentos	33
3.5.3.	Terceiro Plano de Experimentos	39
3.6.	Conclusões	43
4.	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO FENOL VIA PROCESSO FOTO-FENTON COM USO DA LUZ SOLAR	44
4.1.	Metodologia Experimental	45
4.1.1.	Reagentes e Materiais	45
4.1.2.	Montagem Experimental	45
4.2.	Procedimento Experimental	48
4.3.	Resultados e Discussão	48
4.4.	Conclusões	53

5.	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA GASOLINA EM SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO NaCl VIA PROCESSO FOTO-FENTON	54
5.1.	Metodologia Experimental	54
5.1.1.	Reagentes e Materiais	54
5.1.2.	Preparo do Efluente Mimetizado com a Gasolina	54
5.1.3.	Montagem Experimental	55
5.2.	Experimentos Exploratórios com a Gasolina com Etanol	56
5.2.1.	Procedimento Experimental nos Testes Exploratórios	56
5.2.2.	Resultados e Discussão	56
5.3.	Planejamento Experimental	59
5.3.1.	Procedimento Experimental	60
5.3.2.	Resultados e Discussão	60
5.4.	Modelagem do Processo de Fotodegradação da Gasolina (com fonte artificial de radiação UV) via Aplicação da Técnica de Redes Neurais Artificiais	67
5.4.1.	Redes Neurais Artificiais	67
5.4.2.	Modelagem via Redes Neurais Artificiais	70
5.5.	Conclusões	81
6.	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA GASOLINA VIA PROCESSO FOTO-FENTON COM USO DA RADIAÇÃO SOLAR	82
6.1.	Teste e Ajuste do Reator Solar	82
6.1.1.	Reagentes e Materiais	82
6.1.2.	Montagem Experimental	83
6.1.3.	Procedimento Experimental	83
6.1.3.1.	Demanda Química de Oxigênio	84
6.1.4.	Resultados e Discussão	85
6.1.5.	Conclusões	90
6.2.	Degradação Fotocatalítica da Gasolina via Processo Foto-Fenton com uso da Radiação Solar	91
6.2.1.	Reagentes e Materiais	91
6.2.2.	Preparo do Efluente Mimetizado com a Gasolina	91
6.2.3.	Montagem Experimental	92
6.2.4.	Procedimento Experimental	92
6.2.5.	Resultados e Discussão	93
6.2.5.1.	Influência da concentração de Fe ²⁺	94
6.2.5.2.	Influência da concentração de H ₂ O ₂	95
6.2.5.3.	Influência da concentração de NaCl	96
6.2.5.4.	Influência da Radiação	96
6.2.6.	Modelagem do Processo de Fotodegradação da Gasolina isenta de Etanol (com uso da Radiação Solar) via Aplicação da Técnica de Redes Neurais Artificiais.	103
6.2.7.	Conclusões	113

7.	ESTUDO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM USO DA RADIAÇÃO SOLAR NO TRATAMENTO DAS ÁGUAS PRODUZIDAS NOS CAMPOS DE PETRÓLEO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE - APLICAÇÃO EM UM CASO REAL	114
7.1.	O Petróleo	115
7.1.1.	Águas Produzidas em Campos de Petróleo	117
7.2.	Metodologia Experimental	120
7.2.1.	Reagentes e Materiais	120
7.2.2.	Coleta da Água Produzida em Campos de Petróleo	120
7.2.3.	Montagem Experimental	120
7.3.	Procedimento Experimental	120
7.3.1.	Análises Químicas	121
7.4.	Resultados e Discussão	123
7.4.1.	Alterações Físico-Químicas	123
7.4.2.	Análises Cromatográficas	123
7.5.	Conclusões	127
8.	CONCLUSÃO GERAL	128
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a degradação de efluentes industriais mimetizados, contendo diferentes famílias de hidrocarbonetos, tais como: fenol, gasolina e gasolina (contendo etanol), em sistemas aquosos, na presença e na ausência de NaCl. Experimentos de degradação dos componentes orgânicos, empregando o processo foto-Fenton, foram realizados em um reator de geometria anular, iluminado artificialmente, por uma lâmpada UV de vapor de mercúrio de média pressão (450W) posicionada no seu eixo longitudinal, e em um reator solar tipo filme descendente, constituído de aço inox 304. Com o objetivo de analisar o comportamento das variáveis que podem vir a interferir no processo de fotodegradação, foram realizados vários ensaios experimentais de degradação, os quais foram acompanhados através de diferentes técnicas analíticas, tais como: o teor de carbono orgânico dissolvido (COD), o espectro de absorção no UV/visível, medidas de cromatografia gasosa (CG) e a demanda química de oxigênio (DQO). Os processos de fotodegradação dos sistemas aquosos: gasolina e gasolina (contendo etanol) foram modeladas via aplicação da técnica de redes neurais artificiais (RNA), obtendo-se uma representação satisfatória. Os experimentos, realizados com o uso da radiação solar, indicaram que esta fonte natural de energia pode ser usada no processo foto-Fenton, como uma fonte substituta, ou pelo menos complementar, de uma fonte artificial de radiação UV, fato que pode representar uma vantagem significativa em termos de aplicação industrial destes processos. Por fim, o sistema foto-Fenton foi estudado na degradação de um efluente real, as águas produzidas em campos de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte, com uso da radiação solar.

ABSTRACT

In the present work, the photo-oxidation of synthetic wastewaters containing various organic species, such as phenol, gasoline and gasoline + alcohol, in the presence and absence of sodium chloride, has been studied. Photodegradation experiments on these systems, using the photo-Fenton process, were carried out in two different reactors: an annular reactor, irradiated by a 450W UV lamp placed in its longitudinal axis; and in a falling film solar reactor, made of stainless steel 304, in order to analyze the effects of the most significant variables, upon degradation phenomena. These experiments were monitored by methods: dissolved organic carbon (DOC), absorption spectrum in the UV/visible range, gas chromatographic measurements and chemical oxygen demand (COD). Experiments indicated that solar light may be used in the photo-Fenton process, such an alternative or complimentary source. This fact can represent an important advance in industrial application of such processes. The kinetics degradation of hydrocarbons systems (gasoline and gasoline + alcohol) were, satisfactorily, modeled, by artificial neural networks (ANN). In the last stage, the solar driven system was applied in the degradation of the produced water; from an oil field in Rio Grande do Norte State (Brazil).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Características de alguns efluentes industriais contendo fenóis	3
Tabela 3.1	Níveis das variáveis em estudo	27
Tabela 3.2	Valores experimentais de COD na degradação do fenol	28
Tabela 3.3	Níveis das variáveis em estudo	35
Tabela 3.4	Valores experimentais de COD na degradação do fenol	36
Tabela 3.5	Níveis das variáveis em estudo	39
Tabela 3.6	Valores experimentais de COD na degradação do fenol	40
Tabela 4.1	Condições experimentais	48
Tabela 5.1	Níveis das variáveis em estudo	60
Tabela 5.2	Valores experimentais de COD na degradação da gasolina isenta de etanol	62
Tabela 5.3	Comportamento da rede neural em função do número de neurônios da camada oculta	72
Tabela 5.4	Valores dos parâmetros (pesos) otimizados dos dados de treinamento	73
Tabela 6.1	Condições Experimentais	84
Tabela 6.2	Níveis das variáveis em estudo	92
Tabela 6.3	Valores Experimentais de COD na degradação da gasolina isenta de etanol	94
Tabela 6.4	Dados da radiação solar acumulada durante a realização dos experimentos (305, 320, 340 e 380nm)	102
Tabela 6.5	Comportamento da rede neural em função do número de neurônios da camada oculta sem considerar a radiação acumulada como variável de entrada	104
Tabela 6.6	Comportamento da rede neural em função do número de neurônios da camada oculta considerando a radiação acumulada como variável de entrada	104

Tabela 6.7	Valores dos parâmetros (pesos) otimizados dos dados de treinamento sem considerar a radiação acumulada	107
Tabela 6.8	Valores dos parâmetros (pesos) otimizados dos dados de treinamento considerando a radiação acumulada	108
Tabela 7.1	Composição elementar do petróleo	116
Tabela 7.2	Composição do petróleo	116
Tabela 7.3	Caracterização do efluente tratado	118
Tabela 7.4	Condições Experimentais	123
Tabela 7.5	Resultados experimentais analisados via cromatografia gasosa da fotodegradação das águas produzidas em campos de petróleo via processo foto-Fenton	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Espectro solar que atinge à superfície terrestre	14
Figura 3.1	Reator fotoquímico com fonte artificial de radiação UV	20
Figura 3.2	Esquema do reator fotoquímico com fonte artificial de radiação UV	20
Figura 3.3	Espectro de emissão lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (Hanovia 679A36, 450W)	21
Figura 3.4	Testes de precipitação dos íons ferro	23
Figura 3.5	TOC 5000A (Shimadzu)	23
Figura 3.6	Cromatógrafo Líquido (LC-10 Vp, Shimadzu)	25
Figura 3.7	Fotólise do fenol com fonte artificial de radiação UV ([Fenol] = 1000mgC/L; Temperatura = 30°C)	25
Figura 3.8	Degradação do fenol via reação de Fenton ([Fenol] = 600mgC/L; [Fe ²⁺] = 0,65mM; [H ₂ O ₂] = 55mM; Temperatura = 30°C)	26
Figura 3.9	Transmitâncias do borossilicato e do quartzo	29
Figura 3.10	Medidas da fotodegradação do fenol ([Fenol] = 1000mgC/L; [H ₂ O ₂] = 50mM; [Fe ²⁺] = 5mM; Temperatura = 50°C; Camisa de resfriamento de borossilicato)	30
Figura 3.11	Medidas da fotodegradação do fenol ([Fenol] = 500mgC/L; [H ₂ O ₂] = 50mM; [Fe ²⁺] = 1mM; Temperatura = 50°C; Camisa de resfriamento de borossilicato)	31
Figura 3.12	Medidas da fotodegradação do fenol ([Fenol] = 500mgC/L; [Fe ²⁺] = 1mM; [H ₂ O ₂] = 150mM; Camisa de resfriamento de borossilicato)	32
Figura 3.13	Diagrama fishbone (espinha de peixe)	34
Figura 3.14	Comparação antes e após implantação do fishbone ([Fenol] = 1000mgC/L)	34
Figura 3.15	Comparação entre as repetições no ponto central ([Fenol] =	37

	500mgC/L; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50\text{mM}$; Temperatura = 50°C)	
Figura 3.16	Efeito da $[\text{Fe}^{2+}]$ na fotodegradação do fenol	38
Figura 3.17	Efeito da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na fotodegradação do fenol	38
Figura 3.18	Fotodegradação do fenol com baixas concentrações de Fe^{2+} (0,1mM) e H_2O_2 (100mM)	42
Figura 3.19	Fotodegradação do fenol com baixas concentrações de Fe^{2+} (0,1mM) e H_2O_2 (10mM)	42
Figura 4.1	Reator fotoquímico solar do tipo filme (DEQ/USP)	45
Figura 4.2	Esquema do reator fotoquímico solar do tipo filme	46
Figura 4.3	Dimensões do reator solar	47
Figura 4.4	Mudança na coloração durante o processo de fotodegradação do fenol	49
Figura 4.5	Comparação entre os comportamentos da radiação solar incidente em dias limpos e nublados	49
Figura 4.6	Comparação do processo fotodegradativo do fenol frente a diferentes condições de radiação luminosa ($[\text{Fenol}] = 100\text{mgC/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$)	50
Figura 4.7	Comparação do processo fotodegradativo do fenol em concentrações elevadas ($[\text{Fenol}] = 1000\text{mgC/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$)	51
Figura 4.8	Efeito da cobertura de vidro no reator solar do tipo filme ($[\text{Fenol}] = 100\text{mgC/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$)	51
Figura 4.9	Efeito da temperatura na degradação do fenol via reação Fenton térmica ($[\text{Fenol}] = 100\text{mgC/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$)	52
Figura 5.1	Comparação entre diferentes processos de degradação da gasolina com etanol ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$)	57
Figura 5.2	Influência do NaCl na degradação da gasolina com etanol ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$)	57
Figura 5.3	Espectros de absorção das amostras da degradação da gasolina ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)	61

Figura 5.4	Comparação do processo de fotodegradação do etanol e da gasolina com e sem etanol ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$)	63
Figura 5.5	Comparação entre os três experimentos realizados no ponto central ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,75\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 1100\text{mg/L}$)	64
Figura 5.6	Influência da $[\text{Fe}^{2+}]$ na degradação da gasolina ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)	64
Figura 5.7	Influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na degradação da gasolina no nível máximo da variável $[\text{Fe}^{2+}]$ ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)	65
Figura 5.8	Influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na degradação da gasolina no nível mínimo da variável $[\text{Fe}^{2+}]$ ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)	65
Figura 5.9	Influência da $[\text{NaCl}]$ na degradação da gasolina ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$)	66
Figura 5.10	Comparação entre os efeitos principais	67
Figura 5.11	Representação de uma rede neural artificial	68
Figura 5.12	Representação de um neurônio (j) da estrutura da rede	69
Figura 5.13	Rede de múltiplas camadas (“Multilayer feedforward network”).	71
Figura 5.14	COD_{EXP} versus COD_{CALC} para o conjunto de dados de treinamento usando 2 neurônios e com 1000 iterações	72
Figura 5.15	COD_{EXP} versus COD_{CALC} para o conjunto de dados de teste usando 2 neurônios e com 1000 iterações	73
Figura 5.16	Gráfico dos valores dos resíduos ($\text{COD}_{\text{EXP}} - \text{COD}_{\text{CALC}}$) para o conjunto de dados de treinamento usando 2 neurônios e com 1000 iterações	74
Figura 5.17	Distribuição dos desvios entre COD_{EXP} e COD_{CALC} para o conjunto de dados de treinamento usando 2 neurônios e com 1000 iterações	74
Figura 5.18	Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC} ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)	75

Figura 5.19	Comparação entre COD _{EXP} e COD _{CALC} ([Fe ²⁺] = 0,5mM; [H ₂ O ₂] = 200mM; [NaCl] = 2000mg/L)	75
Figura 5.20	Comparação entre COD _{EXP} e COD _{CALC} ([Fe ²⁺] = 0,5mM; [H ₂ O ₂] = 100mM; [NaCl] = 2000mg/L)	76
Figura 5.21	Comparação entre COD _{EXP} e COD _{CALC} ([Fe ²⁺] = 0,75mM; [H ₂ O ₂] = 150mM; [NaCl] = 1100mg/L)	76
Figura 5.22	Comparação entre COD _{EXP} e COD _{CALC} ([Fe ²⁺] = 1,0mM; [H ₂ O ₂] = 200mM; [NaCl] = 2000mg/L)	77
Figura 5.23	Comparação entre COD _{EXP} e COD _{CALC} ([Fe ²⁺] = 1,0mM; [H ₂ O ₂] = 100mM; [NaCl] = 200mg/L)	77
Figura 5.24	Comparação entre COD _{EXP} e COD _{CALC} ([Fe ²⁺] = 0,75mM; [H ₂ O ₂] = 150mM; [NaCl] = 1100mg/L)	78
Figura 5.25	Comparação entre COD _{EXP} e COD _{CALC} ([Fe ²⁺] = 1,0mM; [H ₂ O ₂] = 100mM; [NaCl] = 2000mg/L)	78
Figura 5.26	Comparação entre COD _{EXP} e COD _{CALC} ([Fe ²⁺] = 0,5mM; [H ₂ O ₂] = 200mM; [NaCl] = 200mg/L)	79
Figura 5.27	Comparação entre COD _{EXP} e COD _{CALC} ([Fe ²⁺] = 0,75mM; [H ₂ O ₂] = 150mM; [NaCl] = 1100mg/L)	79
Figura 5.28	Comparação entre COD _{EXP} e COD _{CALC} ([Fe ²⁺] = 1,0mM; [H ₂ O ₂] = 200mM; [NaCl] = 200mg/L)	80
Figura 6.1	Reator fotoquímico solar do tipo filme (DEQ/UFRN)	83
Figura 6.2	Reator digestor de DQO (HACH COD Reactor)	85
Figura 6.3	Conversões obtidas nos experimentos da fotodegradação do fenol com radiação solar (dias limpos) no Rio Grande do Norte e São Paulo ([Fe ²⁺] = 1mM; [H ₂ O ₂] = 100mM; [Fenol] = 100mgC/L)	86
Figura 6.4	Conversões obtidas nos experimentos da fotodegradação do fenol com radiação solar (dias limpos) no Rio Grande do Norte e São Paulo ([Fe ²⁺] = 5mM; [H ₂ O ₂] = 150mM; [Fenol] = 1000mgC/L)	87
Figura 6.5	Conversões obtidas nos experimentos da fotodegradação do fenol com radiação solar (dias limpos) no Rio Grande do	88

Norte e São Paulo ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,65\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 55\text{mM}$; $[\text{Fenol}] = 550\text{mgC/L}$)

Figura 6.6	Conversões obtidas nos experimentos da fotodegradação do fenol com radiação solar (dias limpos) no Rio Grande do Norte e São Paulo ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{Fenol}] = 1000\text{mgC/L}$)	89
Figura 6.7	Influência da $[\text{Fe}^{2+}]$ na degradação da gasolina ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)	95
Figura 6.8	Influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na degradação da gasolina ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)	95
Figura 6.9	Influência da $[\text{NaCl}]$ na degradação da gasolina ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$)	96
Figura 6.10	Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina ($[\text{Fe}^{2+}] = 1,0\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)	97
Figura 6.11	Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina ($[\text{Fe}^{2+}] = 1,0\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)	97
Figura 6.12	Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)	98
Figura 6.13	Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)	98
Figura 6.14	Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)	99
Figura 6.15	Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)	99
Figura 6.16	Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)	100

Figura 6.17	Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,75\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 1100\text{mg/L}$)	100
Figura 6.18	COD_{EXP} versus COD_{CALC} para o conjunto de dados de treinamento usando 2 neurônios, com 5000 iterações e a variável radiação acumulada	105
Figura 6.19	COD_{EXP} versus COD_{CALC} para o conjunto de dados de teste usando 2 neurônios, com 5000 iterações e a variável radiação acumulada	106
Figura 6.20	COD_{EXP} versus COD_{CALC} para o conjunto de dados de treinamento usando 2 neurônios e com 5000 iterações (desconsiderando a variável radiação acumulada)	106
Figura 6.21	COD_{EXP} versus COD_{CALC} para o conjunto de dados de teste usando 2 neurônios e com 5000 iterações (desconsiderando a variável radiação acumulada)	107
Figura 6.22	Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC} ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,75\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 1100\text{mg/L}$)	108
Figura 6.23	Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC} ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)	109
Figura 6.24	Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC} ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)	109
Figura 6.25	Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC} ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)	110
Figura 6.26	Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC} ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)	110
Figura 6.27	Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC} ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)	111
Figura 6.28	Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC} ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)	111
Figura 6.29	Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC} ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)	112
Figura 6.30	Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC} ($[\text{Fe}^{2+}] = 1,0\text{mM}$;	112

[H₂O₂] = 200mM; [NaCl] = 200mg/L)

Figura 7.1	Reservatório natural de petróleo (bacia de rochas sedimentares)	115
Figura 7.2	Esquema da ETO e ETE da unidade da Petrobrás (Guamaré/RN)	119
Figura 7.3	Aspectos inicial e final do tratamento, via processo foto-Fenton, da água produzida em campos de petróleo (a) e das amostras extraídas com n-heptano durante um experimento (b) ([Fe ²⁺] = 1mM e [H ₂ O ₂] = 200mM)	123
Figura 7.4	Experimento realizado sem adição de íons Fe ²⁺ e H ₂ O ₂ (Reação de Fotólise)	124
Figura 7.5	Fotodegradação da água produzida proveniente do separador água-óleo ([Fe ²⁺] = 1mM e [H ₂ O ₂] = 200mM)	125
Figura 7.6	Experimentos realizados com a adição de íons Fe ²⁺ e H ₂ O ₂ na presença de radiação solar ([Fe ²⁺] = 1mM e [H ₂ O ₂] = 300mM)	126

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{coleta}	Área de coleta de radiação do reator solar (m^2)
ASTM	American society for testing and materials
CG	Cromatografia gasosa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
COD	Teor de carbono orgânico dissolvido (mgC/L)
COD_{CALC}	COD calculado pelo modelo de redes neurais artificiais (mgC/L)
COD_{EXP}	COD medido experimentalmente (mgC/L)
COD_t	COD em um tempo “t” de reação (mgC/L)
COD_0	Teor de carbono orgânico dissolvido no início da reação (mgC/L)
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DCT	Detector de condutividade térmica
DQO	Demanda química de oxigênio (mgO_2/L)
E	Função objetivo
e^-	Carga de um elétron
EPA	Environmental Protection Agency
ETE	Estação de tratamento de efluentes
ETO	Estação de tratamento de óleo
GASOL	Laboratório de combustíveis da UFRN
HO^*_{ads}	Radical hidroxila adsorvido no catalisador
$h\nu$	Radiação
h^+	Carga positiva de uma banda vazia
$\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$	Água adsorvida no catalisador
IAG	Instituto de Astronomia e Geofísica da USP

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IV	Infravermelho
I_{UV}	Irradiância solar na região do UV (W/m^2)
j	Índice de uma camada “j” de uma rede neural artificial
mgC/L	Unidade de concentração mássica de carbono (mg/L)
O_j	Função de saída do neurônio “j”
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S/A
POA	Processos oxidativos avançados
RH_{ads}	Substância orgânica adsorvida no catalisador
SAO	Separador água-óleo
S_j	Soma ponderada das entradas de um neurônio “j”
t	Tempo de reação (min)
TOG	Teor de óleos e graxas
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
USP	Universidade de São Paulo
UV	Radiação ultravioleta
UV-A	Radiação ultravioleta na região espectral de 320 – 400nm
UV-B	Radiação ultravioleta na região espectral de 290 – 320nm
UV-C	Radiação ultravioleta na região espectral de 100 - 290nm
VIS	Espectro visível
W_{ij}	Peso do neurônio “i” da camada “j” de uma rede neural artificial
$[Fe^{2+}]$	Concentração de íons Fe^{2+} (mM)
[Fenol]	Concentração de fenol (mgC/L)

[H₂O₂] Concentração de peróxido de hidrogênio (mM)

[NaCl] Concentração de cloreto de sódio (mg/L)

1. INTRODUÇÃO

Cerca de 75% da superfície do planeta Terra é recoberta por água. A maior parcela dessa água corresponde às águas dos oceanos, cerca de 97,3%. Os oceanos são responsáveis pela sustentação da vida na Terra, quer seja como fonte de alimento, quer seja como fonte de oxigênio. Porém, apesar desta apreciável disponibilidade de água na Terra, apenas 2,5% pode servir para o consumo humano (Villiers, 2002).

Devido a este fato, o desenvolvimento de uma adequada política de gerenciamento dos recursos hídricos tem se tornado inevitável. Entre os problemas que devem ser resolvidos, especificamente no Brasil, pode-se destacar o saneamento básico, ainda muito deficiente nos países do terceiro mundo, sendo o esgoto doméstico, por muitas vezes, lançado nos rios, sem nenhum tratamento prévio. Além disso, outro importante problema, consiste no crescente volume de efluentes gerados pelas atividades industriais, os quais, freqüentemente, apresentam compostos orgânicos altamente tóxicos.

Efluentes que apresentam alta toxicidade, em geral, não podem ser tratados em sistemas biológicos, pois dependendo da concentração dos poluentes orgânicos, pode-se inviabilizar a sobrevivência dos microorganismos promotores da oxidação. O uso de métodos físico-químicos, tais como a floculação, filtração, adsorção e outros, apenas transfere os compostos orgânicos para uma outra fase, deixando a mesma altamente concentrada. Esta fase deve então ser incinerada ou preservada em local adequado para este procedimento. A primeira alternativa implica na construção de fornos especiais que apresentam um elevado custo de investimento, além disso, a combustão total pode não ocorrer, gerando uma poluição por outros poluentes secundários. A segunda opção conduz a um problema futuro de disposição de resíduos.

O estudo consistiu na aplicação do processo foto-Fenton para a degradação de poluentes orgânicos, de origem industrial, diluídos em água. Este processo é conhecido como um Processo Oxidativo Avançado (POA), que é caracterizado pelo uso do radical hidroxila (HO^\bullet) como agente oxidante.

O processo foto-Fenton, apresenta um alto custo relacionado aos reagentes químicos (H_2O_2 , em especial) e ao consumo de energia elétrica requerida pelas fontes artificiais de radiação UV, além da sua manutenção, consistindo em uma importante desvantagem para a sua aplicação em escala industrial. Uma forma de atenuar estes custos pode ser o uso da radiação solar como fonte de fótons. Com este objetivo, foi projetado um reator solar do tipo filme descendente para verificar a viabilidade técnica da aplicação do sistema foto-Fenton utilizando a energia solar.

Neste trabalho, foi estudada a fotodegradação, através do processo foto-Fenton, utilizando uma fonte artificial de radiação (lâmpada UV) e radiação solar, de diferentes sistemas: fenol em água, gasolina comercial (com etanol) em água, gasolina bruta (isenta de etanol) em água e a água produzida em campos de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte. Foram analisados os efeitos das concentrações iniciais dos íons ferrosos e do peróxido de hidrogênio (os reagentes de Fenton), além da temperatura, da faixa de comprimento de luz irradiada e da salinidade do meio, em termos de NaCl. A critério para a escolha destes sistemas foi motivado por alguns aspectos:

O fenol foi escolhido por se tratar de um excelente composto modelo para o estudo do processo foto-Fenton, devido à disponibilidade de vários outros trabalhos, na fotodegradação desta substância, aplicados na análise de diferentes processos oxidativos avançados. Além disso, os compostos fenólicos estão presentes em vários efluentes industriais, tais como: agroindústria, indústria de papel, indústria do vinho, indústria farmacêutica, indústria petroquímica e de indústria de pesticidas. A sua toxicidade, por muitas vezes, inviabiliza a aplicação de um tratamento convencional, tal como o biológico, justificando-se o estudo da aplicação de um processo oxidativo avançado, assim como o foto-Fenton. A Tabela 1.1 apresenta dados característicos de alguns efluentes industriais contendo compostos fenólicos (Chen et al., 1997).

Tabela 1.1 – Características de alguns efluentes industriais contendo fenóis

Origem do efluente	Fenóis (mg/L)	DQO (mgO ₂ /L)	pH
Resinas fenólicas	400	-	1
Refino de petróleo	50	500	7
Produção de ácido naftênico	12	1300	6
Destilação seca da hulha	200	16000	8

A escolha da gasolina foi motivada pelo desejo de simular efluentes da indústria do petróleo, em especial as águas produzidas em campos de petróleo, visando originar sistemas aquosos contendo uma mistura de diferentes hidrocarbonetos. É importante salientar que a própria poluição por gasolina tem sido bastante estudada, fato motivado, principalmente, pela presença de alguns compostos de alta toxicidade, tais como: benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno (BTEX). A ocorrência de vazamentos devido à corrosão de tanques de estocagem de gasolina, normalmente localizados no subsolo dos postos de distribuição de combustíveis, ou ao rompimento das tubulações de bombeamento ocasiona contaminações de águas subterrâneas e de solos (Corseuil e Marins, 1998). A gasolina brasileira, especificamente, por apresentar cerca de 24% de etanol em sua composição, aumenta a solubilidade em água dos BTEX, fato provocado pelo fenômeno da cossolvência, que é a capacidade de um determinado solvente em aumentar a solubilidade de um soluto em outro solvente (Silva et al., 2002).

Para o tratamento do solo contaminado, 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 eliminação, porém normalmente ocorre uma poluição secundária, ocasionada pelos produtos de combustão, tal como o monóxido de carbono. Uma solução para este problema tem sido a remediação “*in situ*” com o uso da reação de Fenton (Kong et al., 1998 e Watts et al., 2000). Os métodos mais conhecidos, para a remediação dos aquíferos, são o tratamento “*in situ*” ou o bombeamento seguido de algum tratamento físico-químico (filtração, por exemplo) ou biológico.

Um outro sistema estudado foi a água produzida em campos de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte, a qual foi obtida na estação de tratamento de efluentes da PETROBRAS/SA, localizada no município de Guamaré/RN. Este efluente é gerado, em grande quantidade, durante o processo da extração do petróleo, apresentando significativos teores de sais (cerca de 1600mg/L de NaCl, por exemplo).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Há praticamente vinte anos atrás, as reações fotocatalíticas ganharam destaque na literatura científica quando foram propostas como uma via adequada para promover a separação do hidrogênio molecular do oxigênio molecular da água, utilizando a radiação solar (Borgarello et al., 1981). Ainda na década de 80, alguns autores publicaram alguns trabalhos sobre uma possível degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes, por via fotoquímica (Ollis et al., 1984).

O estudo do desenvolvimento de novos processos para o tratamento de efluentes industriais tem ganhado bastante força nos últimos anos. Uma das causas mais importantes deste fato reside na escassez crescente de água potável existente no globo terrestre, fato este que motiva o surgimento de novas leis ambientais, contendo padrões para a emissão de poluentes, cada vez mais rigorosos (Alfano et al., 2000 e Bauer et al., 1999).

2.1. *Processos Oxidativos Avançados*

Existem três formas principais de promover a foto-degradação de compostos orgânicos: a fotólise direta dos contaminantes, a ativação por radiação UV de oxidantes, gerando espécies com fortes potenciais de oxidação (radicais hidroxila, por exemplo) e a ativação de materiais semicondutores (Martyanov et al., 1997).

Os processos de oxidação, que utilizam o grande potencial de oxidação do radical hidroxila para efetuar a degradação dos poluentes orgânicos, são conhecidos por processos oxidativos avançados ou como tecnologias de oxidação avançadas (Ribordy et al., 1997 e Oliveros et al., 1997).

Estes processos são diferenciados quanto à forma de produção dos radicais hidroxila. Estas espécies químicas podem oxidar praticamente todas as substâncias orgânicas, podendo mineralizá-las completamente, fato que se deve ao seu alto potencial padrão de oxidação, cerca de 2,8V (Kim et al., 1997).

Os POA podem ser classificados em duas principais classes: processos homogêneos e os processos heterogêneos, ambos com uso ou não de radiação UV.

2.1.1. Processos Heterogêneos

Os processos fotocatalíticos heterogêneos do tipo sólido-líquido são baseados no uso de materiais semicondutores. Esta tecnologia tem sido bastante estudada na remoção de substâncias químicas perigosas, presentes em efluentes industriais. A oxidação fotocatalítica, de compostos orgânicos em água, usando um material semiconductor, foi reconhecida há mais de quinze anos como uma tecnologia que pode ser aplicada para o tratamento de efluentes industriais (Muszkat e Feigelson, 1995).

Os processos heterogêneos sólido-líquido são caracterizados pela similar formação dos radicais hidroxila, os quais são gerados pela irradiação de um material semiconductor. Isto se deve ao fato deste material apresentar elétrons, que ao serem expostos à radiação UV, migram das bandas de valência para as bandas de condução, gerando vacâncias com altos potenciais positivos, deixados pela saída dos elétrons. Moléculas de água, adsorvidas na superfície do catalisador, sofrem uma reação, produzindo os radicais hidroxila.

O material semiconductor mais utilizado nos processos fotocatalíticos é o dióxido de titânio (TiO_2), sendo o mais efetivo fotocatalisador conhecido até a presente momento (Chen et al., 1997; Oliveros et al., 1998 e Dillert et al., 1999). Este material apresenta diversas vantagens, tais como: boa estabilidade em uma larga faixa de pH, não toxicidade, insolubilidade em água, baixo custo e possibilidade de sua imobilização sobre superfícies (Romero et al., 1999).

O processo heterogêneo com o TiO_2 (Bauer et al., 1999; Romero et al., 1999 e Heredia et al., 2001), por exemplo, inicia-se com a irradiação do catalisador, sendo importante comprimentos de onda não superiores a 400nm (Dillert et al., 1999), ocorrendo uma transferência de elétrons (e^-) da banda de condução para a banda de valência, gerando as vacâncias com potenciais positivos (h^+), conforme a Equação 2.1:



Em seguida, ocorre uma reação com as moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador (Equação 2.2).



O radical hidroxila, ainda adsorvido, reage com a espécie orgânica adsorvida, promovendo a sua oxidação (Equação 2.3).



Observou-se que na degradação do fenol, em especial, utilizando o TiO_2 como fotocatalisador, o pH apresentou uma forte influência, obtendo-se maiores degradações em torno de 3. À medida que o pH foi elevado, o percentual de degradação foi reduzido significativamente. Um fato que pode explicar este fenômeno é que valores reduzidos de pH facilitam a adsorção da molécula orgânica (Leyva et al., 1998).

Os processos heterogêneos, do tipo sólido-líquido, são operados de duas maneiras diferentes: com o catalisador impregnado em uma superfície e com o catalisador em suspensão. Esta última forma de operação proporciona uma menor resistência à transferência de massa, fato que facilita a adsorção das moléculas orgânicas. Isto revela uma grande vantagem quando comparado com o primeiro modo de operação (Chen et al., 1997). Observou-se que na degradação do etileno glicol, por exemplo, o emprego de catalisadores em suspensão era no mínimo duas vezes mais eficiente que o catalisador imobilizado (Romero et al., 1999). Porém, é importante salientar que o uso do catalisador, impregnado em uma superfície, apesar de apresentar uma maior resistência à transferência de massa, evita a ocorrência de uma etapa de filtração antes do descarte do efluente (Chen et al., 1997 e Parent et al., 1996).

Os processos heterogêneos do tipo sólido-líquido mais conhecidos são aqueles com o uso da radiação UV, sendo os principais representantes deste grupo o TiO_2/UV e o $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

O uso comercial deste tipo de tecnologia ainda enfrenta várias barreiras, tais como: os baixos rendimentos quânticos, as lentas taxas globais de remoção de orgânicos, as dependências de baixa ordem das taxas de degradação sobre a

intensidade da luz, o envenenamento do catalisador, além do alto custo energético causado pelas fontes artificiais de radiação UV.

Além dos processos heterogêneos sólido-líquido, também vêm sendo estudados sistemas que utilizam o gás ozônio (O₃), no tratamento de efluentes industriais, destacando-se os sistemas: O₃/UV e O₃/H₂O₂/UV.

O₃/UV:

O uso do ozônio no processo de descontaminação de água potável é bem conhecido e aplicado em alguns países. Neste sistema o O₃ sofre fotólise, de acordo com a Equação 2.4, por ação da radiação UV, sendo gerado H₂O₂, o qual se decompõe gerando radicais hidroxila.



O₃/H₂O₂/UV:

Consiste na adição de H₂O₂ ao processo anterior, promovendo uma produção de radicais hidroxila adicional em função da fotólise do H₂O₂.

Um processo heterogêneo, sem a presença de radiação UV, é o sistema Eletro-Fenton, o qual consiste na combinação de processos eletroquímicos com a oxidação de Fenton (Lin e Chang, 2000).

2.1.2. Processos Homogêneos

Os processos homogêneos apresentam formas bem diferentes quanto à forma da geração dos agentes oxidantes (radicais hidroxila). Podem ser classificados em duas classes: com ou sem o uso da radiação UV.

Processos homogêneos sem radiação UV.

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$:

A combinação de íons Fe^{2+} e H_2O_2 (processo Fenton-Térmico) é um dos processos que mais vêm sendo estudados quanto à sua aplicação em potencial na degradação de efluentes industriais. Neste processo, os radicais hidroxila são gerados, eficientemente, em quantidade estequiométrica, devido a ocorrência da reação de Fenton (Fenton, 1894; Fenton, 1899) apresentada na Equação 2.5.

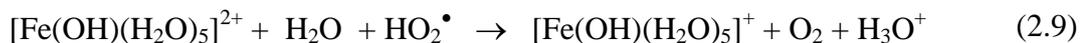


O íon Fe^{3+} produzido (Equação 2.5) é novamente reduzido para Fe^{2+} , de acordo com a Equação 2.6:



De acordo com Bossmann et al. (1998), esta reação de redução térmica é muito mais lenta que a reação de oxidação (Equação 2.5), conseqüentemente, consistindo na etapa limitante da cinética global do processo Fenton. Esta reação apresenta as seguintes etapas: formação de um complexo hidratado $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$ ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$), conforme a Equação 2.7; redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} nesse complexo (Equação 2.8); reação de transferência de elétrons, entre um segundo complexo aquoso Fe^{3+} ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$) e o radical hidroperoxil HO_2^\bullet que também regenera a espécie Fe^{2+} ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$), de acordo com a equação 2.9.





Processos homogêneos com radiação UV.

Dentre os representantes desta classe, os seguintes processos podem ser citados:

UV/H₂O:

Este processo apresenta uma grande vantagem relação aos outros, pois neste sistema não há adição de nenhum agente estranho (reagente químico) ao efluente a ser tratado. A geração de radicais hidroxila se dá por meio da fotólise da água, a qual absorve fortemente na região UV/vácuo (abaixo de 190nm), representada pela Equação 2.10 (Chen, 1994).



H₂O₂/UV:

Este sistema consiste na fotólise do H₂O₂ por radiação UV, que pode ser observada na Equação 2.11.



Este processo uma forte demanda de energia, pois esta reação de fotólise ocorre apenas com comprimentos de onda abaixo de 300nm, o que inviabiliza o uso da luz solar (Kim et al., 1997).

H₂O₂/Fe²⁺/UV:

Atualmente, a combinação de íons Fe²⁺, H₂O₂ e radiação UV consiste em um dos processos oxidativos avançados mais estudados. Este sistema é denominado foto-Fenton. Este sistema será estudado em detalhes.

2.2. Processo Foto-Fenton

O processo foto-Fenton é caracterizado pela geração de radicais hidroxila provenientes de um ciclo de reações de oxidação/redução de um sistema, o qual requer a presença dos seguintes componentes: íons Fe^{2+} , peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e uma fonte de radiação UV.

Em uma primeira etapa ocorre uma reação de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} , conhecida como reação de Fenton, a qual dá origem aos radicais hidroxila. Esta reação pode ser descrita de maneira mais rigorosa, levando em consideração a formação de complexos aquosos, na presença de H_2O_2 , dos íons Fe^{2+} ($[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$) e Fe^{3+} ($[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$), conforme a Equação 2.12.



Os íons Fe^{3+} são reduzidos para Fe^{2+} , pela exposição à radiação UV (Equação 2.13).



Esta equação pode ser mais rigorosamente representada considerando a formação dos complexos de Fe^{3+} (Equações 2.14 e 2.15):



Conforme as Equações 2.14 e 2.15, o processo foto-Fenton além de acelerar a etapa da redução dos íons Fe^{3+} para Fe^{2+} , produz uma quantidade adicional de radicais hidroxila, quando comparado com o processo Fenton.

Os radicais hidroxila formados reagem com as espécies orgânicas presentes no meio (RH), promovendo a oxidação das mesmas (Equação 2.16).



A faixa de pH neste sistema tem um significativo efeito na taxa de degradação, pois os íons ferro começam a se precipitar, na forma de hidróxidos, a um pH superior a 4 (Kwon et al., 1999). Além disso, operando-se com um pH abaixo de 2, o peróxido de hidrogênio é protonado, originando a espécie H_3O_2^+ , que é mais estável, reduzindo a sua reatividade com os íons Fe^{2+} (reação de Fenton). Chen et al. (1997) encontraram um valor ótimo para o pH (em torno de 3,5), para a fotodegradação do fenol. Oliveros et al. (1997), estudaram a fotooxidação da 2,4 e da 3,4-xilidina, diluída em água, pelo processo foto-Fenton, observando-se que a faixa ótima de operação de pH ficava entre 2 e 3.

Alguns pesquisadores (Balanosky et al., 1999 e Maletzky et al., 1999) têm estudado a possibilidade do uso dos íons ferro, impregnados em uma superfície, evitando a necessidade de operar com baixos valores de pH, além de dispensar uma etapa subsequente neste tipo de processo, que se constitui na remoção dos íons ferro da fase aquosa.

Herbicidas como o ácido 2,4-dicloro-fenoxi-acético, o 2,4,5- ácido tricloro-fenoxi-acético, fenóis e muitos outros compostos aromáticos são degradados de maneira eficiente nos sistemas $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ou $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ expostos à radiação de luz UV-visível (Wu et al., 1999). Pesquisas demonstraram que vários tipos de efluentes podem ser completamente oxidados ou transformados em produtos menos agressivos ao meio ambiente (Sýkora et al., 1997).

Os processos oxidativos avançados, que utilizam a radiação UV, como é o caso do sistema foto-Fenton, apresentam um importante problema na sua aplicação em escala industrial, o qual reside na alta demanda de energia elétrica para lâmpadas UV, que tem a função de fornecer fótons para o processo de oxidação. Por este motivo, os custos destes processos são geralmente altos.

Estudos recentes têm demonstrado a aplicação de uma parcela da luz visível, somadas às radiações UV-A e UV-B, emitidas pelo sol, nos processos oxidativos avançados (Malato et al., 1997). Este fato pode ser muito importante na redução dos custos operacionais, porém apenas dois sistemas têm demonstrado resultados promissores com o uso da luz solar: o foto-Fenton e o TiO_2/UV .

2.3. A Radiação Solar

Devido ao fato da órbita do planeta Terra ser elíptica, a energia radiante, proveniente do Sol, sofre uma variação durante o ano, apresentando um valor médio em torno de 1.353W/m^2 (a chamada constante solar), que consiste na energia incidente sobre uma hipotética superfície unitária, perpendicular à radiação solar, localizada externamente à atmosfera. Quando a Terra está mais próxima do Sol (periélio), tem-se uma maior insolação, o oposto desta situação é chamado de afélio, neste período obtém-se uma menor radiação solar. Esta diferença pode chegar a 7% (Bezerra, 2001).

O conhecimento das características da radiação solar é muito importante no estudo de aplicações tecnológicas, deste tipo de energia, para uma determinada finalidade. A luz solar consiste em um espectro contínuo, composto pelo infravermelho (IV), pelo visível (VIS) e pelo ultravioleta (UV). Esta energia é imprescindível para a manutenção da vida na Terra, aquecendo o planeta e possibilitando a realização do processo de fotossíntese. O Sol também emite raios cósmicos, raios gama, raios-X e radiações de radiofrequência, mas estes últimos chegam em quantidades muito pequenas na superfície terrestre.

Uma parcela da radiação emitida pelo sol, ao atravessar a camada atmosférica terrestre, sofre fenômenos de espalhamentos, esta radiação é dita difusa. A parcela da radiação que não sofre desvio, pela atmosfera, é conhecida como radiação direta. A soma das radiações difusa e direta é a chamada radiação global.

A radiação que penetra a atmosfera terrestre é composta da seguinte maneira: 3% de UV, 42% de radiação visível e 55% de radiação infravermelha. A radiação UV, embora em menor proporção, é a fração mais perigosa para a maioria dos seres vivos. Seu espectro abrange de 100 até 400nm, sendo esta faixa de comprimento de onda assim classificada:

UV-C: 100 - 290nm

UV-B: 290 - 320nm

UV-A: 320 - 400nm

Na radiação UV, emitida pelo Sol, são encontradas as três categorias, porém o UV-C é totalmente absorvido pelo ozônio da camada atmosférica, restando uma fração do UV-A (em maior proporção) e do UV-B. Esta última, embora em pequena quantidade, é a responsável por graves lesões no ser humano, e outras formas de vida, sendo um dos causadores do câncer de pele (Figura 2.1).

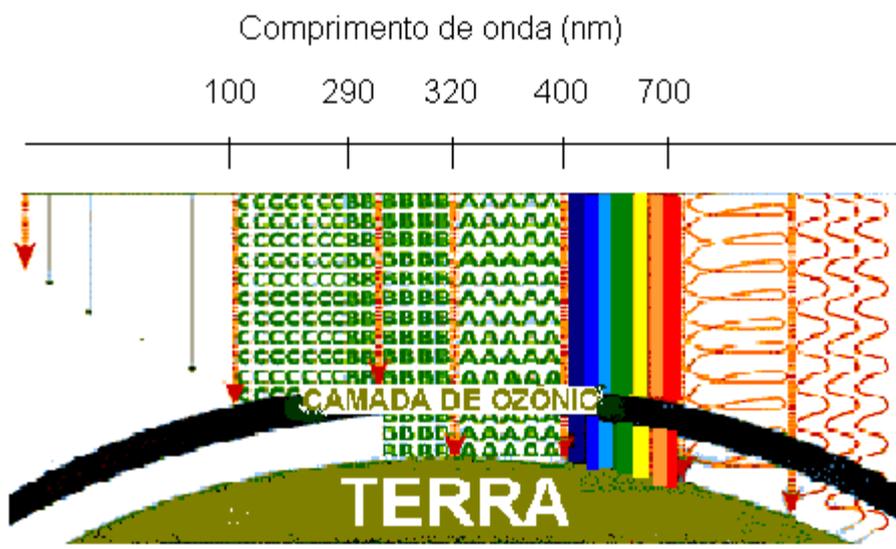


Figura 2.1 – Espectro solar que atinge à superfície terrestre

2.3.1. O Uso da Luz Solar como Fonte de Energia

Devido à escassez das fontes convencionais de energia, o estudo da conversão da radiação solar em uma forma de energia que possa ser armazenada, ou mesmo utilizada instantaneamente, tem atraído um enorme interesse. Atualmente, a sua utilização só encontrou viabilidade econômica no aquecimento de água, substituindo ou complementando as resistências elétricas tradicionais.

O maior desafio na utilização da radiação solar reside no fato de tornar esta tecnologia economicamente viável. A solução deste problema consiste na otimização de dois pontos principais: na forma de captação da radiação solar e no processo da sua conversão em uma energia que possa ser armazenada. As células fotovoltaicas, atualmente, são um exemplo de tecnologia que possibilita a transformação da energia

solar em energia elétrica, que pode ser armazenada em baterias, porém o alto custo das células fotovoltaicas prejudica a viabilização econômica desta tecnologia.

Uma possibilidade de aplicação da energia solar, que pode vir a apresentar sucesso, consiste no seu emprego em processos fotoquímicos para o tratamento de efluentes, em substituição às fontes artificiais de radiação UV. Bandara et al.,(1996), simularam a radiação UV, emitida pelo sol, utilizando lâmpadas especiais, a fim de analisar o comportamento do sistema foto-Fenton exposto à radiação UV natural, obtendo resultados satisfatórios, que mostraram ser promissor o desenvolvimento de processos, em larga escala, baseados no uso da radiação solar. Pode-se citar, como exemplo, a aplicação do sistema foto-Fenton na fotodegradação de corantes sob radiação de luz visível (Wu et al., 1999), observando-se uma taxa de degradação satisfatória quando expostos à radiação na região do visível. É importante citar que a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} pode ocorrer por ação de luz com comprimento de onda acima de 300nm, a qual pode ser encontrada na radiação solar (Kim et al., 1997).

No caso do sistema foto-Fenton, em particular, que estão sendo realizados estudos na formação de complexos dos íons ferro, com determinados ânions, como o oxalato, possibilitando que estes sistemas absorvam em comprimentos de onda maiores, mais abundantes no espectro da radiação solar que chega a Terra (Martyanov e Savinov, 1997).

2.4. Reatores Solares

O uso da luz solar como fonte de radiação UV, com a finalidade de promover os processos oxidativos avançados, tem atraído bastante interesse de pesquisa, principalmente no sistema foto-Fenton, com o objetivo de diminuir os custos do processo, contribuindo para a sua viabilização em aplicações industriais (Krutzler et al., 1999 e Fallmann et al., 1999).

Para possibilitar a captação da parcela de radiação UV, proveniente do sol, e seu conseqüente aproveitamento no processo de oxidação, torna-se necessário o desenvolvimento de equipamentos específicos para este fim, os quais consistem nos chamados reatores solares.

Os reatores solares podem ser classificados de acordo com a geometria dos coletores da radiação solar:

- Coletores não concentradores.
- Coletores concentradores.

Os reatores concentradores são caracterizados principalmente pelo melhor uso da radiação direta, em relação à radiação difusa, isto devido à geometria da superfície refletora. Esta geometria torna possível convergir a luz, emitida pelo sol, em um ponto ou em um eixo focal. O primeiro caso pode ser obtido por um espelho na forma de um parabolóide de revolução, convergindo a radiação em um único ponto, conseguindo-se atingir altíssimas temperaturas, próprias para a aplicação como fornos. Já o segundo caso, pode ser obtido por um espelho cilindro-parabólico que converge a radiação emitida pelo sol ao longo do eixo focal, e não em apenas um único ponto. Neste eixo focal, posiciona-se uma tubulação constituída por um material que permita a passagem da luz, ou pelo menos da fração da radiação solar de interesse no processo em questão. A aplicação dos reatores cilindro-parabólicos nos processos oxidativos avançados vem sendo bastante estudada.

Os reatores não concentradores são caracterizados pela capacidade de utilizar tanto a radiação direta como a difusa, esta última apresentando cerca de 50% do total da fração UV incidente na Terra (Romero et al., 1999 e Malato et al., 1997). Em especial, os reatores não concentradores do tipo filme descendente (falling-film) não

necessitam de superfícies refletoras, que representam um custo bastante significativo (Chan et al., 2001). A propriedade de operar, com a parcela da radiação difusa, confere a estes reatores a capacidade de obter bons rendimentos de reação, mesmo em dias nublados, nos quais a intensidade da luz solar direta é praticamente nula. Estes reatores são caracterizados por expor, da melhor maneira possível, o líquido reagente à radiação solar. Por este motivo apresentam grandes superfícies planas, as quais são percorridas pelo efluente na forma de um filme fino.

Quanto à viabilidade econômica, estima-se que o custo do uso da energia solar para o tratamento de efluentes precisa ser inferior à metade do custo de uma tecnologia convencional para que haja aceitação por parte do mercado (Parent et al., 1996).

3. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO FENOL VIA PROCESSO FOTO-FENTON

Conforme Leyva et al., 1998, Yang e Long, 1999 e Malato et al., 1997, o fenol e os seus derivados representam uma importante classe de poluentes aquosos, sendo considerados, pela Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (EPA - *Environmental Protection Agency*), como poluentes prioritários desde 1976.

Estudos de processos de fotodegradação têm sido realizados, utilizando-se o fenol como poluente modelo. Este fato se deve a alguns fatores, tais como: o crescente aumento da produção de substâncias que possuem o fenol, ou seus derivados, como constituintes, o que é observado nas indústrias petroquímicas, de herbicidas, de plásticos e de explosivos e a existência de uma grande quantidade de trabalhos sobre a aplicação do processo foto-Fenton na degradação do fenol e derivados, em meio aquoso, o que revela um vasto material pré-existente (Araña et al, 2001, Chen et al., 1997 e Krutzler e Bauer, 1999).

O sistema foto-Fenton tem apresentado êxito na foto-oxidação destas substâncias químicas, conseguindo-se, por muitas vezes, uma completa mineralização. Spacek et al. (1995) estudaram os intermediários obtidos durante o processo de degradação do fenol, sendo constatado que a primeira etapa do mecanismo de reação consiste no ataque dos radicais HO[•] (hidroxilação do anel aromático). As mais importantes classes destes intermediários são os catecóis e as hidroquinonas.

Neste capítulo, o processo foto-Fenton foi estudado usando uma fonte artificial de fótons (lâmpada UV) e um reator fotoquímico de geometria anular, em escala de bancada, utilizando o fenol como composto modelo. O comportamento do processo foi analisado em função de determinadas variáveis, tais como: concentração de íons Fe²⁺, concentração de H₂O₂, temperatura e faixa de comprimento de radiação UV, efetuando-se, para tanto, três séries de experimentos, conforme a metodologia de planejamento experimental. Esta técnica permite analisar, estatisticamente, o comportamento de um fenômeno, executando-se um

número mínimo de experimentos (Box et al., 1978, Oliveros et al., 1997 e Benoit-Marquié et al., 1997).

3.1. Reagentes e Materiais

Para a realização dos experimentos de fotodegradação do fenol, referentes aos três planejamentos experimentais, foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) e fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$). Uma solução inibidora (“quencher”) do sistema foto-Fenton também foi preparada (Lei et al., 1998), consistindo em uma mistura de iodeto de potássio (KI; 0,1M), sulfito de sódio (Na_2SO_3 ; 0,1M) e fosfato de sódio tribásico (Na_3PO_4 ; 0,1M) ou hidróxido de sódio (NaOH; 0,1M). Todos os reagentes eram de grau analítico e não sofreram nenhum tratamento de purificação posterior.

3.2. Métodos de Análise

As amostras retiradas durante o processo de fotodegradação do fenol foram analisadas quanto a três diferentes medidas, sendo elas: o teor de carbono orgânico dissolvido (COD), os espectros de absorção e a concentração de fenol (cromatografia gasosa ou líquida de alta eficiência).

3.3. Montagem Experimental

A montagem experimental, utilizada nos ensaios, pode ser vista na Figura 3.1 ou, com mais detalhes, no esquema apresentado na Figura 3.2. O mesmo consistiu em um reator, de geometria anular com um volume líquido de 1L, colocado em uma caixa metálica fechada, com a finalidade de evitar a saída de radiação luminosa do seu interior. Este reator foi conectado a um tanque de recirculação, também encamisado, com um volume líquido de 5L, sendo a temperatura do mesmo controlada por meio de um banho termostático (Q.215.D2BS, Quimis) e monitorada por um termopar digital (SP-G21 C8, IOPE).



Figura 3.1 – Reator fotoquímico com fonte artificial de radiação UV

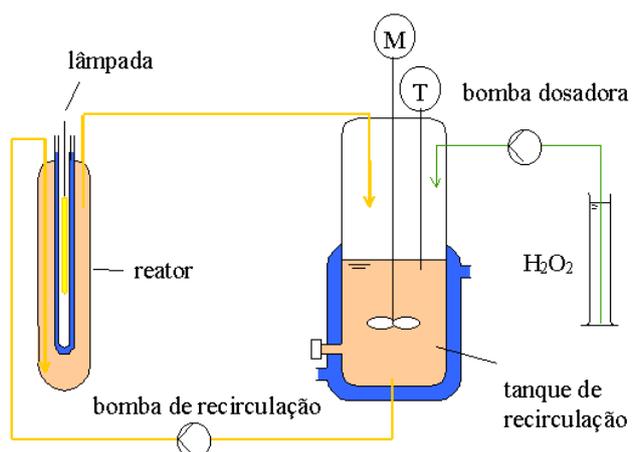


Figura 3.2 – Esquema do reator fotoquímico com fonte artificial de radiação UV

A fonte de radiação usada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (Hanovia 679A36, 450W), apresentando o espectro típico de emissão conforme a Figura 3.3, a qual foi posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma camisa constituída de borossilicato ou quartzo, em que circulava água com a finalidade de resfriar a lâmpada.

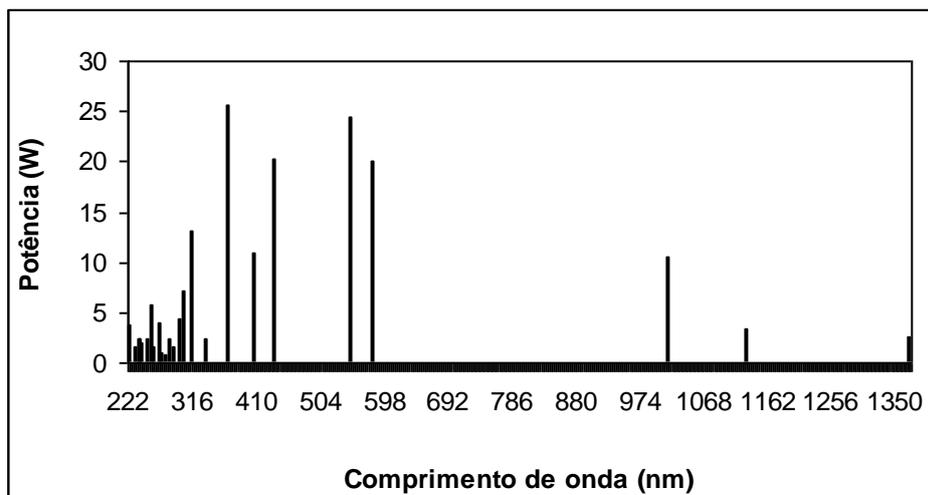


Figura 3.3 – Espectro de emissão lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (Hanovia 679A36, 450W)

3.4. Procedimento Experimental

O procedimento experimental consistiu, inicialmente, no preenchimento do tanque de recirculação com 2,7L de água, seguido da adição de uma solução de fenol (volume de 100mL), para atingir uma determinada concentração desejada e o acionamento da bomba de recirculação (1,5L/min). O pH da solução era ajustado para 3, com a adição de H_2SO_4 concentrado. A lâmpada era acionada, deixando-se a temperatura do sistema atingir o estado estacionário no valor desejado. Procedidas estas etapas, a contagem do tempo de reação era iniciada, executando-se, simultaneamente, as adições das soluções de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (volume de 100mL) e de H_2O_2 (volume de 100mL), esta última adicionada lentamente por meio de uma bomba peristáltica, durante as duas horas iniciais de experimento. Todos os experimentos tiveram uma duração de três horas de reação.

A amostragem era realizada a diferentes intervalos de tempo durante a reação, sendo retiradas duas amostras (5mL cada) por vez, totalizando 24 amostras por experimento. À primeira amostra, adicionavam-se 2mL de solução inibidora (KI, 0,1M; Na_2SO_3 , 0,1M e Na_3PO_4 ; 0,1M ou NaOH; 0,1M). O KI e o Na_2SO_3 tinham a finalidade de decompor o peróxido de hidrogênio residual na amostra, conforme as Equações 3.1, 3.2 e 3.3.



Nos primeiros experimentos, o Na_3PO_4 foi utilizado para a remoção dos íons ferro, sendo substituído pelo NaOH nas etapas posteriores (Equações 3.4 e 3.5).



A substituição pelo NaOH foi decorrente da realização de testes de precipitação de uma solução aquosa com uma concentração de 59mg/L (Fe^{2+}), utilizando três agentes precipitantes: o NaH_2PO_4 , o Na_3PO_4 e o NaOH , todos adicionados à concentrações de uma, três e cinco vezes o equivalente estequiométrico da sua respectiva reação de precipitação. Observando os resultados obtidos, pôde-se concluir que o NaOH , adicionado com 3 vezes o equivalente estequiométrico, apresentou uma maior remoção dos íons ferro (92,95%), conforme a Figura 3.4.

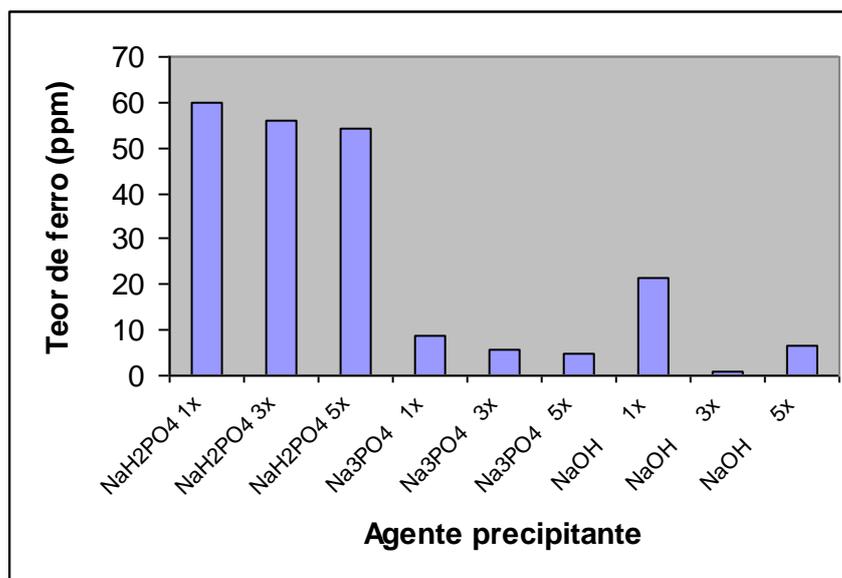


Figura 3.4 – Testes de precipitação dos íons ferro

A amostra, após adição do agente precipitante, era filtrada com um filtro de 0,22 μ m (membrana Durapore, Millipore) para remover os precipitados, sendo então analisada quanto ao teor de carbono orgânico dissolvido (TOC-5000A, Shimadzu), que está apresentado na Figura 3.5.



Figura 3.5 – TOC 5000A (Shimadzu)

À segunda amostra, nada era adicionado, seguindo diretamente para as análises do espectro de absorção em um espectrofotômetro (Cary - 50 Probe, UV-Visible, Varian) conectado a um computador, e da concentração de fenol, via

cromatografia gasosa utilizando um equipamento (3300, Varian) com um detector de condutividade térmica (DCT) ou através de cromatografia líquida (LC-10 Vp, Shimadzu) com detector UV.

Nas análises de cromatografia gasosa, o gás hélio (He) foi utilizado como gás de arraste, com uma vazão de $4,2\text{cm}^3/\text{min}$ (medida à pressão atmosférica e temperatura ambiente). A coluna utilizada foi uma megabore $25\text{m} \times 0,53\text{mm} \times 2,0\mu\text{m}$ (CP-WAX 50 (FFAP) CB, Chrompack). A programação de temperatura adotada foi a seguinte: a temperatura inicial era 60°C , mantendo-se assim por 30 segundos, sendo então aquecida para 115°C , com uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, a temperatura era mantida por 2 minutos, sendo então novamente aquecida para 230°C , com uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo assim por 15 minutos. As temperaturas do injetor e do detector eram 250°C e 300°C , respectivamente.

Nas análises de cromatografia líquida, foi utilizada uma coluna padrão de fase reversa, com comprimento de 15cm e empacotada com $\text{C}18\mu$ Shim-pack. O sistema de detecção utilizado foi um detector UV-VIS, sendo o fenol detectado em 269nm . O eluente (com uma vazão de $1\text{cm}^3/\text{min}$) era constituído por uma solução aquosa contendo 0,2% de ácido acético, denominada solução A, e uma solução de metanol, também contendo 0,2% de ácido acético (solução B). Até os primeiros 6 minutos de análise, o eluente era constituído por 100% da solução A. Neste momento, a solução B começava a ser adicionada à fase móvel até atingir 80% em 2 minutos, sendo esta proporção mantida até o final da análise. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 3.6.

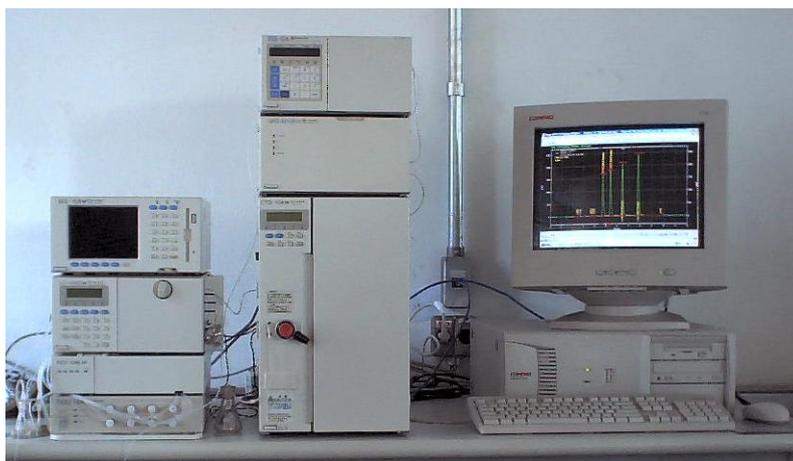


Figura 3.6 – Cromatógrafo Líquido (LC-10 Vp, Shimadzu)

3.5. Resultados e Discussão

Antes de analisar os resultados dos ensaios experimentais, relacionados aos três planejamentos experimentais, serão analisados os comportamentos de dois experimentos, em especial, realizados para a observação de algumas informações sobre o comportamento da degradação do fenol. No primeiro caso, o sistema foi exposto exclusivamente à luz UV (reação de fotólise), sem a adição de peróxido e de íons ferro, utilizando-se um volume total de 3L de solução e uma camisa de resfriamento da lâmpada constituída de borossilicato. Pôde-se observar que foi obtida uma mineralização, da matéria orgânica inicial, de aproximadamente 2,8% (Figura 3.7).

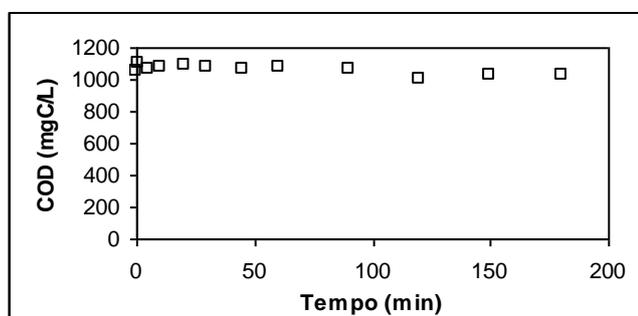


Figura 3.7 – Fotólise do fenol com fonte artificial de radiação UV
([Fenol] = 1000mgC/L; Temperatura = 30°C)

No segundo caso, observou-se o comportamento da degradação provocado pela ação exclusiva dos reagentes de Fenton (Fe^{2+} e H_2O_2), ou seja, apenas na presença de H_2O_2 e Fe^{2+} , sem expor o sistema à radiação UV (reação de Fenton). Diferentemente do apresentado no caso anterior, ocorreu uma degradação expressiva (Figura 3.8), em termos de COD, sendo mineralizados cerca de 34,9% da matéria orgânica inicial. Este fato foi possível devido à ocorrência da reação de Fenton, a qual independe de radiação UV para a geração de radicais hidroxila.

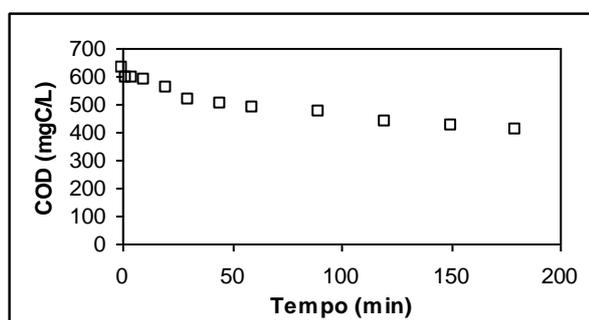


Figura 3.8 – Degradação do fenol via reação de Fenton

([Fenol] = 600mgC/L; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,65\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 55\text{mM}$; Temperatura = 30°C)

3.5.1. Primeiro Plano de Experimentos

Na primeira abordagem experimental, foram analisadas as influências de algumas variáveis que, teoricamente, poderiam afetar o sistema de maneira mais significativa. Para tanto, foram realizados ensaios de degradação do fenol, aleatoriamente, de acordo com um planejamento experimental fatorial fracionário a dois níveis, com cinco variáveis (2^{5-1}), sendo elas: a concentração inicial de fenol, a concentração de íons Fe^{2+} , a concentração de H_2O_2 , a temperatura e a faixa de comprimento de onda utilizada (camisa de borossilicato e camisa de quartzo). A variável “material da camisa de refrigeração” foi considerada como uma variável discreta. Os níveis das variáveis estudadas e os valores experimentais do teor de carbono orgânico dissolvido podem ser observados nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1 – Níveis das variáveis em estudo

Nível Absoluto					
Nível Codificado	[Fenol] (mgC/L)	[Fe²⁺] (mM)	[H₂O₂] (mM)	Temperatura (°C)	Material da camisa de refrigeração
-1	500	1,0	50	30	borossilicato
+1	1000	5,0	150	50	Quartzo

Tabela 3.2 – Valores experimentais de COD na degradação do fenol

Condição experimental					Tempo de reação (min)											
					0	1	5	10	20	30	45	60	90	120	150	180
[Fenol] (mgC/L)	[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	Temperatura (°C)	Tipo de material da camisa	COD (mgC/L)											
1000	5	50	30	Quartzo	1171	1104	1095	1036	1024	1006	906	815	643	501	519	550
1000	5	150	50	Quartzo	1155	1098	790	554	472	426	413	269	75	41	35	14
1000	1	150	50	Borossilicato	1154	1098	1116	1089	1047	1013	914	827	529	39	12	16
500	1	150	50	Quartzo	506	443	278	276	228	194	41	50	21	22	11	0
500	5	150	50	Borossilicato	491	424	459	439	322	285	209	43	7	2	1	1
1000	1	150	30	Quartzo	1019	1019	1045	1028	1009	968	900	791	475	35	19	3
500	5	50	50	Quartzo	522	565	606	524	644	438	592	262	173	-	-	-
500	5	150	30	Quartzo	568	535	469	-	441	321	185	31	5	6	0	0
1000	5	150	30	Borossilicato	969	983	790	748	550	538	563	350	258	33	-	5
500	1	50	50	Borossilicato	573	539	526	493	439	408	380	337	248	141	104	80
1000	1	50	50	Quartzo	1170	1138	1148	1129	1104	1091	1059	1006	997	819	866	829
500	5	50	30	Borossilicato	548	549	539	510	461	390	294	240	189	59	20	17
1000	1	50	30	Borossilicato	898	931	972	978	963	971	933	944	890	858	831	779
500	1	150	30	Borossilicato	567	547	503	439	388	260	59	7	6	3	0	0
1000	5	50	50	Borossilicato	1167	1151	1051	905	764	744	561	791	679	332	554	514
500	1	50	30	Quartzo	524	524	460	432	346	419	311	372	224	198	143	103

A radiação incidente na solução depende de três fatores principais, sendo eles: a fonte de irradiação, o fluido refrigerante e o material que constitui a camisa de refrigeração da lâmpada UV. Estes dois últimos podem atuar semelhantes a um filtro. No caso do fluido refrigerante, este não representa um problema nos experimentos aqui presentes, pois foi utilizada a água como fluido refrigerante. O mesmo não pode ser dito a respeito do material da camisa de refrigeração. A Figura 3.9 apresenta o espectro de transmitância dos materiais: borossilicato e quartzo, este último não apresentando, praticamente, nenhum obstáculo para a passagem da radiação. Pôde-se observar, entretanto, que o borossilicato filtra praticamente toda radiação de comprimento de onda inferior a 280nm. Herrera et al., 1998, verificaram que quase toda a radiação UV, com comprimento abaixo de 290nm, é filtrada por este material. Este fato é importante para possibilitar a simulação da radiação UV proveniente da luz solar, visando uma possível aplicação da radiação do Sol, como fonte de fótons, para o processo foto-Fenton.

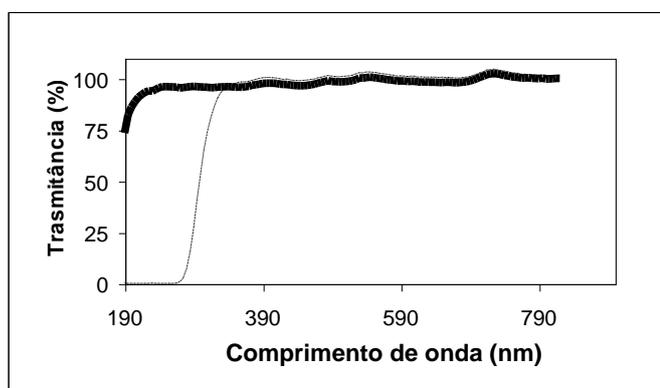


Figura 3.9 – Transmitâncias do borossilicato e do quartzo

---- Borossilicato; — Quartzo

Durante os experimentos, observou-se que, o efluente mimetizado era inicialmente incolor, ficando escuro após a adição dos íons Fe^{2+} , do peróxido de hidrogênio e da exposição à radiação UV, o que pode ser causado pela geração de alguns intermediários orgânicos, conforme Kwon et al., 1999.

A solução, na maioria das condições experimentais, ficava menos escura nos minutos subsequentes, indicando, provavelmente, a ocorrência da conversão destes intermediários. Dependendo das condições experimentais escolhidas, a velocidade da mudança da coloração da solução, era afetada, sendo verificadas transições mais ou menos rápidas, de acordo com a seleção das concentrações de agente oxidante (H_2O_2) e dos íons Fe^{2+} , por exemplo.

Na Figura 3.10, pode-se acompanhar o comportamento da concentração do fenol e do teor de carbono orgânico dissolvido, durante o tempo de reação. Observou-se que ocorreu um rápido decréscimo da concentração inicial de fenol (1000mgC/L), atingindo o limite de detecção do cromatógrafo logo nos primeiros 30 minutos de reação. A mineralização completa não foi observada, como era esperado, pois o valor da concentração utilizada de H_2O_2 (50mM) era inferior ao valor estequiométrico correspondente (194,4mM).

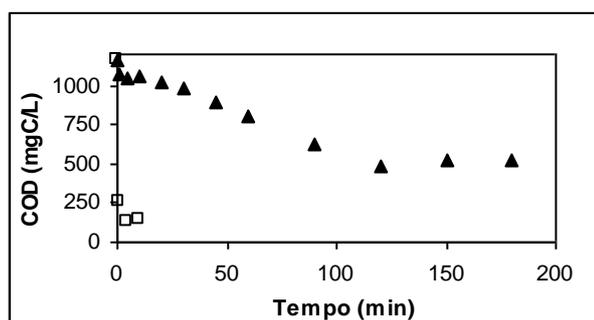


Figura 3.10 – Medidas da fotodegradação do fenol (mgC/L)
 ([Fenol] = 1000mgC/L; $[\text{Fe}^{2+}] = 5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50\text{mM}$; Temperatura = 50°C ;
 Camisa de resfriamento de borossilicato)
 ▲ COD; □ CG [Fenol]

Analisando um outro experimento, realizado com uma menor concentração inicial de fenol, equivalente a 500mgC/L, porém usando uma quantidade inferior de íons Fe^{2+} (1mM), observou-se que a concentração de fenol atingiu o limite de detecção do equipamento com 90 minutos de reação, sendo possível verificar a importância do efeito da $[\text{Fe}^{2+}]$ na cinética de degradação, como era de se esperar (Figura 3.11). Observou-se também que, neste caso em particular, toda a quantidade

de fenol inicial foi removida da fase aquosa. Este fato é uma consequência da menor concentração inicial de fenol, aproximando o valor da concentração do agente oxidante (H_2O_2) utilizado, 50mM, ao valor seu valor estequiométrico (97,2mM).

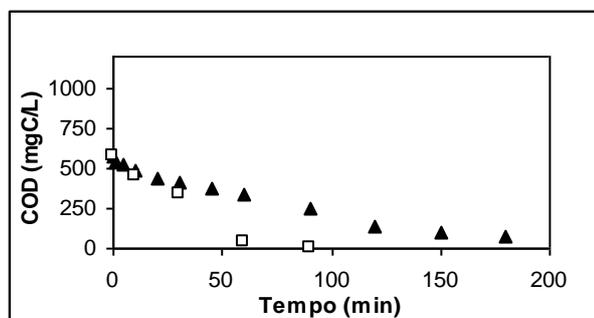


Figura 3.11 – Medidas da fotodegradação do fenol (mgC/L)
 ([Fenol] = 500mgC/L; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50\text{mM}$; Temperatura = 50°C ; Camisa de resfriamento de borossilicato)

▲ COD; □ CG [Fenol]

No início, em geral, observou-se uma rápida degradação, em termos do teor de carbono orgânico dissolvido (COD) nos primeiros 10 minutos, o que provavelmente era provocado pela reação de Fenton. Em seguida, a cinética do processo ficou mais lenta, o que era observado nos últimos 90 minutos de reação. Este fato é provocado pela própria queda da concentração de orgânicos, o que afeta a própria cinética de degradação. Além disso, os produtos finais de degradação são mais estáveis ao ataque de radicais hidroxila.

Observou-se também que, em determinadas condições experimentais, foram obtidos precipitados de coloração marrom, os quais ficavam impregnados principalmente na hélice do agitador. Estes compostos eram, provavelmente, complexos orgânicos com os íons ferro (Kwon et al., 1999).

Utilizando o software “StaticGraphics plus” (versão 3.0), foram quantificados os efeitos principais e das combinações de dois fatores, obtidos no planejamento experimental, fornecendo como variável de resposta a taxa média de remoção de COD. Como resultado, obteve-se que os efeitos de maior intensidade são aqueles

correspondentes à concentração de H_2O_2 e a interação entre as variáveis: concentração de ferro e concentração inicial de fenol.

O efeito da temperatura, no domínio experimental estudado ($30 - 50^\circ\text{C}$), não se mostrou relevante. Para a confirmação desta observação, foi realizado um experimento, não constante no planejamento fatorial fracionário (primeiro plano de experimentos), possibilitando a comparação do efeito provocado por uma única variável, isoladamente, no caso a temperatura. Na Figura 3.12 pode ser observada a comparação entre estes dois experimentos, realizados nas condições extremas de temperatura (30 e 50°C) e nas mesmas concentrações iniciais de fenol, de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio, usando uma camisa de borossilicato. Os experimentos apresentaram um comportamento muito similar, confirmando assim a não relevância da temperatura no domínio experimental estudado. É importante observar que o experimento, realizado com uma temperatura de 50°C , apresentou uma taxa de degradação inicial ligeiramente maior ($7,03\text{mgC/L/min}$) do que aquela obtida a 30°C ($6,05\text{mgC/L/min}$).

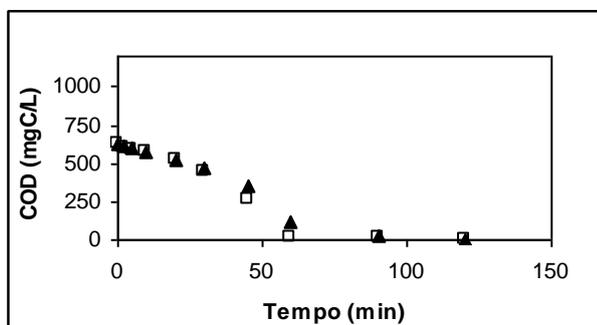


Figura 3.12 – Medidas da fotodegradação do fenol (mgC/L)
 ([Fenol] = 500mgC/L ; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mM}$; Camisa de resfriamento de borossilicato)

▲ Temperatura = 30°C ; □ Temperatura = 50°C

Outro variável que não apresentou um importante efeito, quando comparada com as demais variáveis, foi o tipo de material da camisa de refrigeração (a faixa de comprimento de onda).

3.5.2. Segundo Plano de Experimentos

Os experimentos, realizados conforme o primeiro planejamento experimental, apresentaram problemas de reprodutibilidade nos valores dos teores de carbono orgânico dissolvido das amostras.

Foram observadas as possíveis fontes de erro, que poderiam afetar a qualidade dos resultados experimentais. Estas foram listadas e analisadas com a finalidade de verificar o que poderia influenciar cada uma delas, obtendo-se o digrama conhecido por “Fishbone” (espinha de peixe), apresentado na Figura 3.13. Foram propostas algumas soluções para cada uma destas fontes de erro, tais como: padronização da retirada de amostras, padronização da forma da adição da solução inibidora, padronização do procedimento experimental e treinamento dos operadores. Estas medidas foram colocadas em prática a partir de todos os experimentos do segundo planejamento experimental. Pôde-se observar uma melhora, substancial, do comportamento das medidas de COD ao longo do tempo de reação dos novos experimentos com a implantação das sugestões oriundas da análise do “Fishbone”. Este fato pôde ser ilustrado comparando-se um experimento do primeiro com um outro do segundo planejamento experimental, conforme a Figura 3.14. Pôde-se observar que a partir da implantação do “Fishbone”, os valores de COD apresentaram uma menor dispersão.

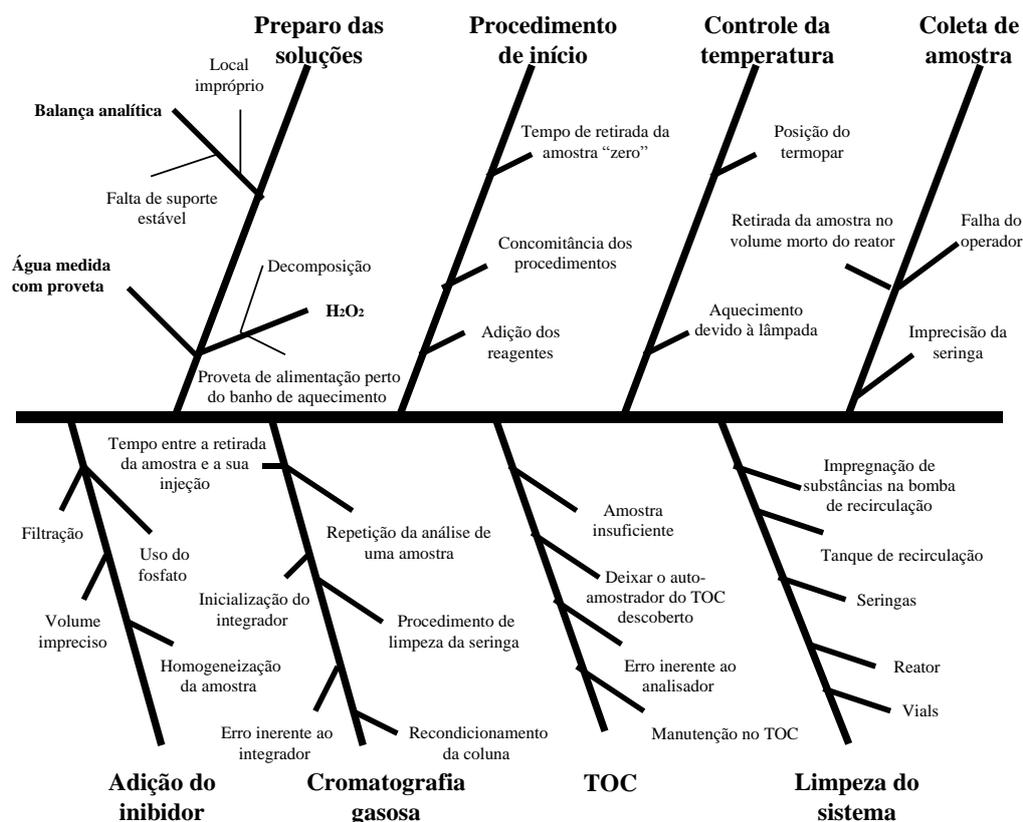


Figura 3.13 – Diagrama fishbone (espinha de peixe)

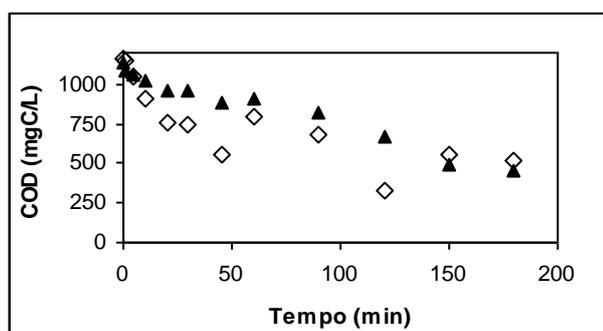


Figura 3.14 – Comparação antes e após implantação do fishbone ([Fenol] = 1000mgC/L)

- ▲ Após implantação do fishbone ([Fe²⁺] = 1mM; [H₂O₂] = 100mM; Temperatura = 30°C); ◇ Antes da implantação do fishbone ([Fe²⁺] = 5mM; [H₂O₂] = 50mM; Temperatura = 50°C)

Analisando-se os efeitos das variáveis, obtidos no primeiro planejamento experimental, verificou-se que os efeitos dos tipos de camisa (borossilicato ou quartzo) e da temperatura (30 – 50°C), pouco influíram na taxa de degradação, então foi realizada uma nova série de experimentos, de acordo com um planejamento experimental completo a dois níveis, incluindo três repetições no ponto central e com três variáveis: a concentração de fenol, a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de íons ferro, mantendo-se constante o tipo de camisa (borossilicato) e a temperatura (30°C). Os níveis utilizados neste novo planejamento e os valores experimentais de COD podem ser vistos nas Tabela 3.3 e 3.4.

Tabela 3.3 – Níveis das variáveis em estudo

Nível Codificado	Nível Absoluto		
	[Fenol] (mgC/L)	[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)
-1	100	0,3	10
0	550	0,65	55
+1	1000	1,0	100

Tabela 3.4 – Valores experimentais de COD na degradação do fenol

Condição experimental			Tempo de reação (min)											
			0	2	5	10	20	30	45	60	90	120	150	180
[Fenol] (mgC/L)	[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	COD (mgC/L)											
550	0,65	55	606	589	583	563	539	507	471	465	388	224	203	197
100	0,3	10	106	107	106	104	98	89	81	61	24	7	8	5
1000	0,3	10	1160	1127	1113	1101	1097	1085	1073	1043	1030	1008	995	990
100	0,3	100	107	106	101	95	95	86	74	56	24	24	21	10
1000	0,3	100	1090	1072	1065	1042	1028	997	1007	986	966	948	921	924
550	0,65	55	593	567	560	529	520	479	452	402	240	177	162	145
100	1	10	110	97	86	78	28	17	8	12	9	6	5	5
1000	1	10	1126	1111	1078	1043	1007	973	957	940	883	789	785	758
100	1	100	139	92	73	21	5	7	5	5	6	10	4	9
1000	1	100	1130	1084	1086	1058	946	909	899	922	844	680	452	424
550	0,65	55	625	591	595	589	556	514	500	484	469	434	425	406

Neste planejamento, o domínio experimental da variável [Fenol] foi ampliado, com o objetivo de melhorar a avaliação do efeito desta variável. As concentrações de íons Fe^{+2} e de peróxido de hidrogênio foram diminuídas com o objetivo de verificar a possibilidade de se trabalhar com uma quantidade inferior destes reagentes, o que seria benéfico do ponto de vista econômico. Além disso, o uso de menores concentrações de íons ferro, visaria atender às normas exigidas pelo CONAMA (que estabelece 15mg/L como padrão de emissão), visando à disposição final do efluente.

Os experimentos realizados no ponto central, do domínio experimental escolhido, tiveram como finalidade estimar o erro experimental, obtendo-se um desvio médio, entre as medidas de COD, de $\pm 38,6\text{mgC/L}$. O comportamento destas repetições pode ser visualizado na Figura 3.15.

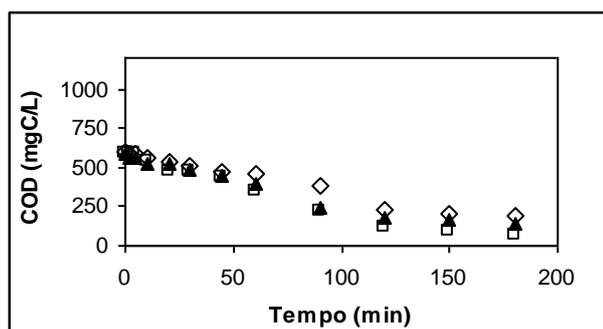


Figura 3.15 – Comparação entre as repetições no ponto central

([Fenol] = 500mgC/L; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50\text{mM}$; Temperatura = 50°C)

◇ Primeiro ponto central; ▲ Segundo ponto central; □ Terceiro ponto central

O efeito da variável $[\text{Fe}^{2+}]$ pode ser observado na Figura 3.16. Mantendo-se as concentrações do fenol e do H_2O_2 e variando-se apenas a concentração inicial de Fe^{2+} , obteve-se maiores taxas de degradação nos níveis mais elevados da concentração inicial dos íons ferrosos, o que ficou bastante evidente nos primeiros 30 minutos de reação.

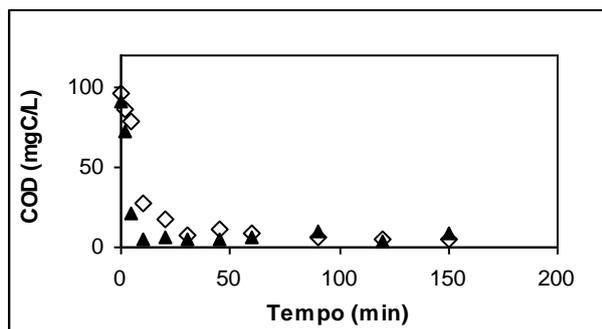


Figura 3.16 – Efeito da $[Fe^{2+}]$ na fotodegradação do fenol
 ($[Fenol] = 100mgC/L$; $[H_2O_2] = 100mM$; Temperatura = $30^{\circ}C$)

▲ $[Fe^{2+}] = 1mM$; ◇ $[Fe^{2+}] = 0,3mM$

Um procedimento similar foi realizado para a verificação do efeito da $[H_2O_2]$. Neste caso, foram comparados experimentos realizados nas mesmas concentrações de Fe^{2+} e de fenol, variando-se a concentração de H_2O_2 . Foram obtidas taxas, significativamente, maiores na presença de uma maior concentração do agente oxidante (H_2O_2), como pode ser observado na Figura 3.17.

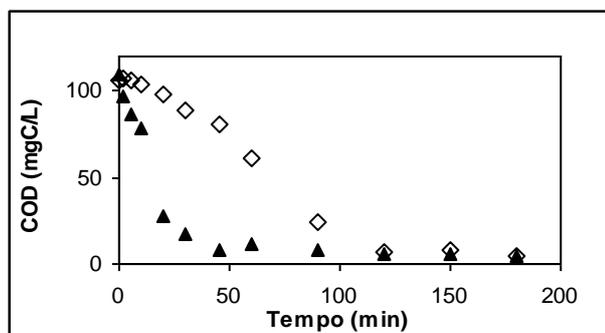


Figura 3.17 – Efeito da $[H_2O_2]$ na fotodegradação do fenol
 ($[Fenol] = 100mgC/L$; $[Fe^{2+}] = 0,3mM$; Temperatura = $30^{\circ}C$)

▲ $[H_2O_2] = 100mM$; ◇ $[H_2O_2] = 10mM$

Estas observações puderam ser confirmadas usando o software “StaticGraphics plus” (versão 3.0), em que foram calculados os efeitos principais e das interações das variáveis, apresentando como variável de resposta a taxa média de

remoção do teor de carbono orgânico dissolvido. Assim como nos experimentos do planejamento anterior, pôde-se destacar os efeitos das variáveis $[H_2O_2]$, [Fenol] e a interação entre $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$, estes últimos são os reagentes de Fenton, geradores dos radicais hidroxila.

3.5.3. Terceiro Plano de Experimentos

A realização de um terceiro planejamento experimental teve como objetivo avaliar os efeitos das seguintes variáveis: concentração de H_2O_2 e concentração de íons ferro, isoladamente. Para tanto, foram realizados alguns ensaios de degradação do fenol, conforme um planejamento experimental completo a dois níveis, com apenas duas variáveis: concentrações de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio, mantendo-se constante o tipo de camisa (borossilicato), a temperatura ($30^\circ C$) e a concentração inicial de fenol ($1000 mgC/L$). O domínio experimental da variável $[Fe^{2+}]$ foi escolhido, de tal maneira, que os seus valores estavam dentro do permitido para a emissão de efluentes, conforme o CONAMA. Os níveis utilizados neste novo planejamento e os valores experimentais de COD podem ser vistos nas Tabela 3.5 e 3.6.

Tabela 3.5 – Níveis das variáveis em estudo

Nível Codificado	Nível Absoluto	
	$[Fe^{2+}]$ (mM)	$[H_2O_2]$ (mM)
-1	0,01	10
+1	0,1	100

Tabela 3.6 – Valores experimentais de COD na degradação do fenol

Condição experimental		Tempo de reação (min)											
		0	2	5	10	20	30	45	60	90	120	150	180
[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	COD (mgC/L)											
0,1	100	1066	1069	1056	1025	996	956	914	850	834	804	792	850
0,01	100	1103	1085	1060	1064	1059	1040	903	818	808	669	691	804
0,1	10	1100	1052	1063	1041	1030	1029	957	971	938	928	935	922
0,01	10	1089	1065	1067	1056	1047	1038	1028	1014	1000	984	971	970

Como o observado nos experimentos referentes aos planejamentos experimentais, realizados anteriormente, foram obtidos efeitos positivos, em relação à taxa de degradação, provocados pelas variáveis: $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$, sendo observadas maiores taxas iniciais de degradação, quando operando nos níveis máximos destas duas variáveis.

Visando também a aplicação do sistema foto-Fenton como uma etapa de pré-tratamento para um posterior tratamento biológico, estes experimentos foram realizados com altas concentrações de fenol (1000mgC/L) e baixas concentrações dos reagentes de Fenton.

Analisando, em especial, os dois experimentos realizados com uma concentração de íons Fe^{2+} igual a 0,1mM, em que foram obtidos os maiores percentuais de degradação, pôde-se observar que para a concentração mais elevada de peróxido (100mM) foi obtida uma maior conversão, cerca de 21%, em termos de mgC/L, em relação ao experimento com uma quantidade inferior de H_2O_2 (10mM), cuja conversão foi praticamente insignificante (7%). Embora os percentuais de degradação, em termos do teor de carbono orgânico dissolvido, tenham sido baixos, o mesmo não se refletiu em termos do produto inicial de degradação (fenol), sendo realizadas medidas por cromatografia líquida, observando-se significativos graus de degradação do fenol, tanto para o caso de maior concentração de peróxido de hidrogênio quanto para o caso de menor concentração, obtendo-se percentuais de conversão de 97,2% e 62,5%, respectivamente (Figura 3.18 e 3.19).

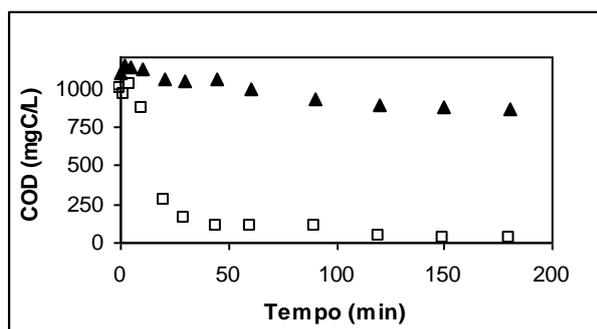


Figura 3.18 – Fotodegradação do fenol com baixas concentrações de Fe^{2+} (0,1mM) e H_2O_2 (100mM)

▲ COD; □ CLAE [Fenol]

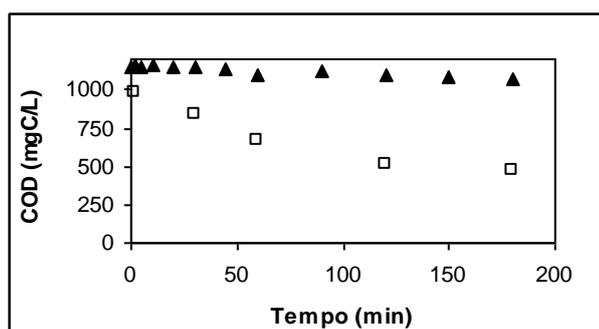


Figura 3.19 – Fotodegradação do fenol com baixas concentrações de Fe^{2+} (0,1mM) e H_2O_2 (10mM)

▲ COD; □ CLAE [Fenol]

3.6. Conclusões

Os resultados experimentais indicaram que o processo foto-Fenton é uma alternativa na degradação de efluentes industriais que contenham o fenol. Observou-se que cerca de 85% do fenol inicial foi degradado em apenas 30 minutos de reação, sendo uma parte transformada em outros compostos orgânicos e uma outra em CO₂ e H₂O. Isto pode evidenciar uma possível aplicação deste processo como uma etapa de pré-tratamento de efluentes, a qual teria como finalidade a redução da toxicidade do efluente, para possibilitar o tratamento do mesmo em processos biológicos. Como reforço deste argumento, foi observado que cerca de 90% do teor inicial de carbono orgânico dissolvido (COD) foi mineralizado em três horas de reação.

Os experimentos realizados com baixas concentrações dos reagentes de Fenton (Fe²⁺ e H₂O₂), em uma temperatura de 30°C, próxima da temperatura ambiente e com o uso da camisa de borossilicato, que filtra a radiação UV de baixo comprimento de onda, aproximando as condições de radiação operacionais àquelas presentes na radiação solar, mostraram resultados satisfatórios de degradação, pelo menos para o caso do fenol. Este fato se constitui em um forte indicativo do sucesso da aplicação da luz solar como fonte viável de fótons, para o processo foto-Fenton, em substituição, ou complementação, de uma fonte artificial de radiação (lâmpadas UV), pois um dos principais fatores que limitam o uso dos processos avançados de oxidação, em aplicações industriais, é o alto consumo energético destes dispositivos.

4. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO FENOL VIA PROCESSO FOTO-FENTON COM USO DA LUZ SOLAR

O uso da energia solar como fonte de fótons no processo foto-Fenton é mais promissor do que em outros processos como o TiO_2 , por exemplo, pois a largura da banda de absorção dos complexos dos íons férricos em meio aquoso, na forma de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, prolonga-se até o visível, correspondendo a 410nm, que se encontra mais disponível no espectro solar. Além disso, do total da radiação solar emitida pelo sol, apenas 5% está compreendido no espectro UV (Martyanov et al., 1997).

Neste capítulo, investigou-se a viabilidade da aplicação do processo foto-Fenton em reatores solares, utilizando o fenol como poluente modelo. Com este objetivo, foi construído um reator solar, constituído em aço inox 304, material similar ao usado por Chan et al., 2001. A configuração do sistema de coleta de energia solar foi do tipo não concentradora de radiação (reator do tipo filme descendente), posicionado com a face voltada para a direção Norte e com uma inclinação de 23° (latitude da cidade de São Paulo) para a obter uma melhor intensidade média de radiação solar durante o dia de realização dos experimentos.

O processo foto-Fenton foi investigado na degradação do fenol, diluído em água (100 – 100mg/L), sendo analisada a influência da radiação solar no processo de fotodegradação. Foram realizados experimentos no reator solar visando investigar a influência dos seguintes parâmetros: a concentração inicial de fenol (100 – 1000mgC/L) e a intensidade de radiação solar. A reação foi monitorada através de medidas dos espectros de absorção e através de medidas do teor de carbono orgânico dissolvido (COD). A intensidade da radiação solar foi acompanhada, utilizando-se para tanto, os dados coletados pelo Instituto de Astronomia e Geofísica (IAG) da USP, localizado próximo ao local de realização dos experimentos. Os resultados foram comparados com os ensaios realizados no reator com fonte artificial de radiação UV, relativos ao capítulo anterior.

4.1. Metodologia Experimental

4.1.1. Reagentes e Materiais

Os reagentes utilizados foram os mesmos citados no item 3.1 do Capítulo 3.

4.1.2. Montagem Experimental

O reator solar (Figura 4.1) consistiu em um coletor solar do tipo não concentrador de radiação, constituído por uma placa plana, em que o efluente a ser tratado escoava em forma de uma fina camada de líquido. O reator apresentava uma tampa de vidro comum (borossilicato) com 4mm de espessura, a qual podia ser removida. O esquema do reator e as suas dimensões podem ser observados nas Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente. Na parte inferior do reator, o líquido era coletado e enviado para um tanque de mistura com saída para uma bomba, que recirculava o efluente com uma vazão de 6,48L/min, que foi a mesma ordem de grandeza utilizada nos experimentos fotocatalíticos procedidos por Chan et al., 2001. A presença da tampa de vidro tinha como inconveniente filtrar a radiação solar, mas no entanto prevenia a evaporação do contaminante para o meio ambiente. Foram realizados ensaios com e sem a presença da cobertura de vidro para se poder conhecer a influência deste efeito.



Figura 4.1 – Reator fotoquímico solar do tipo filme (DEQ/USP)

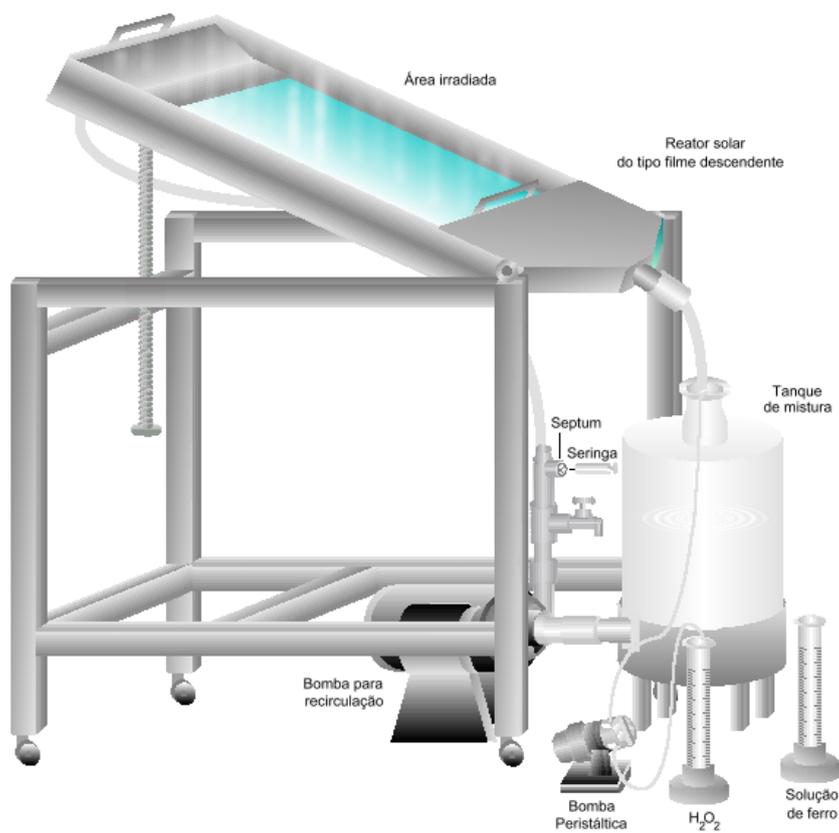
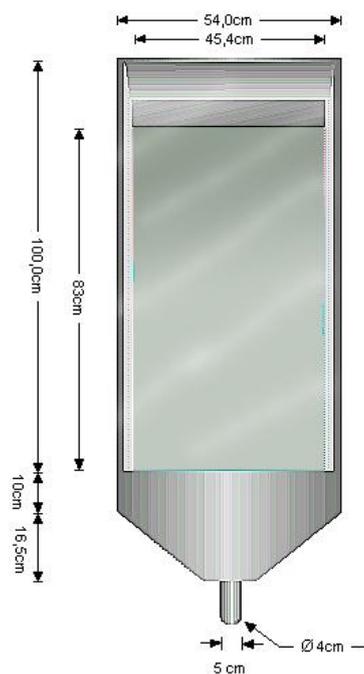
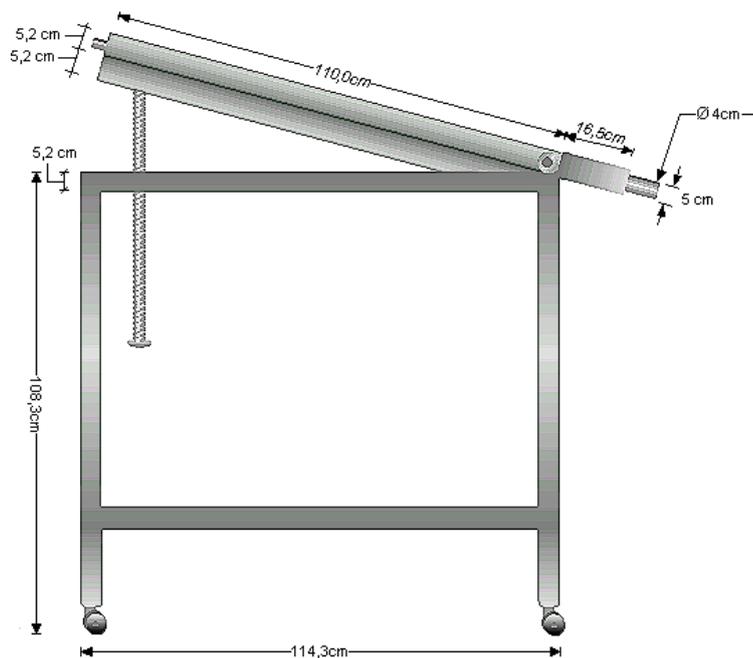


Figura 4.2 – Esquema do reator fotoquímico solar do tipo filme



(a)



(b)

Figura 4.3 – Dimensões do reator solar: vista superior (a) e vista lateral (b)

4.2. Procedimento Experimental

Quanto ao procedimento de amostragem, este foi realizado da mesma forma apresentada no capítulo anterior (item 3.4 do Capítulo 3), sendo analisados o teor de carbono orgânico dissolvido e o espectro de absorção. Nestes experimentos o volume da solução de H₂O₂ (200ml) não foi adicionado através de uma bomba peristáltica, sendo dividido em quatro partes iguais e adicionados em intervalos de 60 minutos (0min; 60min; 120min e 180min).

Foram realizados experimentos, no reator solar (sem a cobertura de vidro), em quatro diferentes condições experimentais, apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Condições experimentais

Condição Experimental	[Fenol] (mgC/L)	[Fe ⁺²] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)
1	100	1	100
2	1000	5	150
3	1000	1	100
4	550	0,65	55

A solução de fenol era recirculada no sistema através de um sistema de bombeamento, enquanto ajustava-se o pH inicial da solução para 3, com a adição de ácido sulfúrico. A contagem do tempo de reação foi iniciada com a adição de sulfato ferroso heptahidratado e do peróxido de hidrogênio. Todos os experimentos tiveram um tempo de reação de 4 horas.

4.3. Resultados e Discussão

Em termos de transformações físico-químicas, observadas no sistema, pôde-se destacar as alterações ocorridas na coloração do mesmo. De maneira análoga ao sistema com fonte artificial de radiação UV, a cor da solução inicial, durante o processo fotodegradativo, foi sendo alterada, iniciando incolor e rapidamente escurecendo, com a adição dos íons ferro e do peróxido de hidrogênio. A solução tende a se tornar clara, novamente, com o decorrer do tempo de reação (Figura 4.4).

A velocidade destas transformações, em termos de coloração, variou conforme a condição experimental operada.



Figura 4.4 – Mudança na coloração durante o processo de fotodegradação do fenol
1 – Solução inicial; 2 – Solução após 5 minutos; 3 – Solução após 1 hora;
4 – Solução após 2 horas; 5 – Solução após 3 horas; 6 – Solução após 4 horas

A influência das variações da radiação solar foi também verificada, sendo realizados alguns experimentos (condições experimentais 1, 2 e 3 da Tabela 4.1) em dias com condições adversas de intensidade solar. A Figura 4.5 ilustra a diferença da incidência da radiação solar global em dias de céu limpo e nublado.

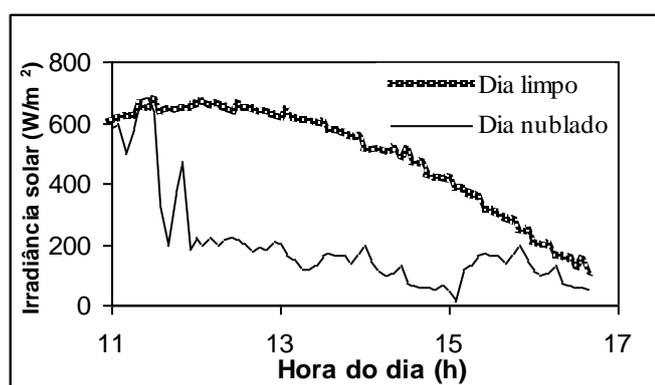


Figura 4.5 – Comparação entre os comportamentos da radiação solar incidente em dias limpos e nublados

Operando-se com baixas concentrações de fenol, os resultados dos experimentos foram congruentes com aqueles obtidos no reator fotoquímico anular iluminado artificialmente (lâmpada UV). Foi observado, que para os dois casos, ocorreu uma remoção de carbono orgânico total em torno de 92%. As taxas de degradação de fenol foram similares, observando-se a formação de um patamar máximo de remoção de carbono orgânico a partir de 50 minutos de reação fotoquímica. Na ausência de fótons (Reação de Fenton), a remoção de carbono orgânico foi de 26,4%. A Figura 4.6 mostra a relação entre o teor de carbono orgânico dissolvido e o tempo de reação, com uso da luz solar (em dias limpos e nublados), com uso de uma fonte artificial de radiação UV e na ausência de radiação luminosa (reação de Fenton), para uma concentração inicial de fenol de 100mgC/L.

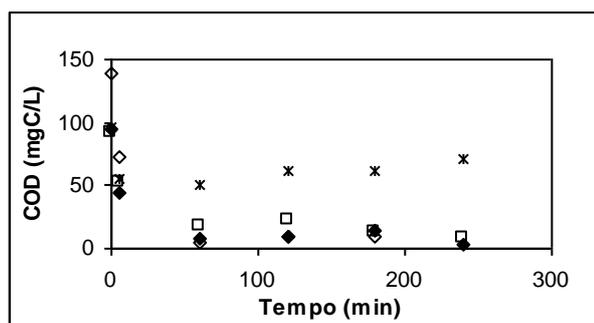


Figura 4.6 – Comparação do processo fotodegradativo do fenol frente a diferentes condições de radiação luminosa

([Fenol] = 100mgC/L; [Fe²⁺] = 1mM; [H₂O₂] = 100mM)

◇ Reator com fonte artificial de radiação UV; ◆ Reator Filme (dia limpo);

□ Reator Filme (dia nublado); * Reação de Fenton

Por outro lado, para concentrações mais elevadas de matéria orgânica (1000mgC/L), a degradação obtida no reator, com fonte artificial de fótons, foi maior (cerca de 60%) do que aquela obtida no reator solar (cerca de 45%), o que pode ser observado na Figura 4.7. Uma das prováveis causas deste fenômeno é a maior limitação da quantidade de fótons fornecidos pela luz solar. Assim, são necessários maiores tempos de reação ou uma maior área coletora para a obtenção de conversões similares às obtidas pelo reator com fonte artificial de radiação UV.

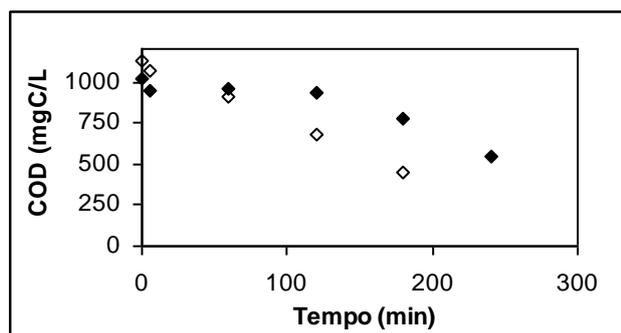


Figura 4.7 – Comparação do processo fotodegradativo do fenol em concentrações elevadas ($[\text{Fenol}] = 1000\text{mgC/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$)

◇ Reator com fonte artificial de radiação UV; ◆ Reator filme (dia limpo)

A etapa final deste capítulo consistiu na realização de ensaios na presença de uma cobertura de vidro, provavelmente diminuindo a intensidade da radiação solar fornecida ao sistema, porém impedindo a saída de contaminantes para o meio ambiente, por evaporação e arraste. Foram realizados experimentos, sempre em duplicata, sendo obtidos resultados concordantes com aqueles na ausência de uma cobertura de vidro, conforme pode ser observado na Figura 4.8.

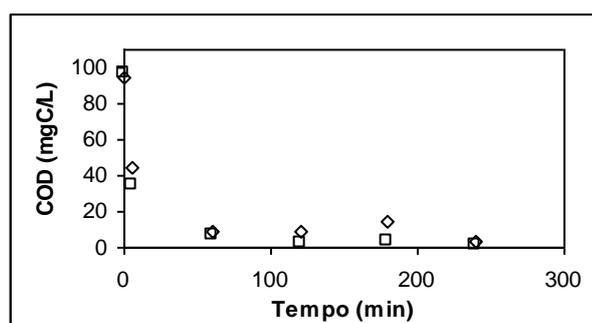


Figura 4.8 – Efeito da cobertura de vidro no reator solar do tipo filme

($[\text{Fenol}] = 100\text{mgC/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$)

◇ Reator filme com cobertura de vidro; □ Reator filme sem cobertura vidro

Nos experimentos com a tampa de vidro, como a evaporação era impedida, o sistema acumulava energia na forma de calor, fazendo com que o mesmo atingisse temperaturas em torno de 50°C, dependendo das condições da radiação solar incidente. Este aumento de temperatura poderia, teoricamente, ser o fator gerador do bom rendimento apresentado pelo reator com a tampa de vidro, pois uma parcela de degradação observada no processo foto-Fenton se deve a etapa “Fenton-térmica”, a qual é favorecida pelo aumento da temperatura.

Embora no primeiro planejamento experimental, apresentado no capítulo anterior, tenha sido verificado um pequeno efeito provocado pela temperatura na degradação do fenol, na faixa de 30 – 50°C, foram realizados dois experimentos, no reator fotoquímico anular, para a comprovação deste resultado. Procurou-se isolar a etapa “Fenton-térmica”, realizando-se dois experimentos com temperaturas de 30°C e 50°C, na ausência de radiação luminosa e com as mesmas concentrações de H₂O₂ e de íons Fe²⁺. Pôde-se observar que com uma temperatura de 50°C o sistema apresentou uma taxa inicial de degradação maior, porém o comportamento deste sistema não se afastou muito daquele apresentado a uma temperatura de 30°C, como pode ser observado na Figura 4.9. Este fato confirma o resultado obtido anteriormente sobre a não relevância do efeito da temperatura, pelo menos para o domínio experimental estudado.

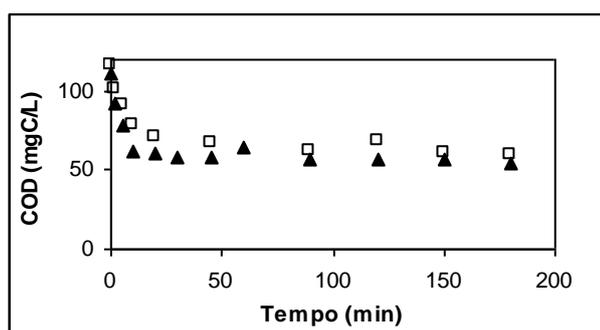


Figura 4.9 – Efeito da temperatura na degradação do fenol via reação Fenton térmica
([Fenol] = 100mgC/L; [Fe²⁺] = 1mM; [H₂O₂] = 100mM)

▲ Temperatura = 50°C; □ Temperatura = 30°C

4.4. Conclusões

Os resultados experimentais obtidos indicaram que o processo fotoquímico utilizando reatores solares é viável para a degradação de fenol em solução aquosa, pelo menos para concentrações de fenol em torno de 100mgC/L. Neste caso, os perfis de COD em função do tempo, foram similares, em dias com diferentes intensidades de radiação. Isto indica que, para baixas concentrações de fenol, a radiação tem pouco efeito sobre a taxa de degradação. Para altas concentrações, no entanto, a radiação é uma variável limitante para o processo.

Para altas concentrações de fenol, os resultados obtidos, por exposição à radiação solar e à fonte artificial de radiação UV, não foram tão concordantes, porém foram observados percentuais de degradação significativos. Neste caso, em especial, seria necessário um maior tempo de exposição à radiação solar para a obtenção de conversões similares.

De maneira geral, os resultados indicaram que a luz do sol pode ser usada nos processos de fotodegradação, como uma fonte substituta, ou pelo menos complementar, de uma fonte artificial de radiação UV. Isto pode representar uma vantagem significativa em termos de aplicação industrial destes processos.

5. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA GASOLINA EM SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO NaCl VIA PROCESSO FOTO-FENTON

Na primeira etapa deste Capítulo, foram realizados testes exploratórios usando a gasolina comercial comum (contendo 24% de etanol), como contaminante em água, com a finalidade de estudar algumas características do comportamento da fotodegradação, via processo foto-Fenton.

Em uma segunda etapa, foi investigada a viabilidade da aplicação do processo foto-Fenton na degradação da gasolina, em solução aquosa. Analisou-se a influência de determinados parâmetros no estudo da degradação foto-Fenton neste sistema, tais como: a concentração de peróxido de hidrogênio (100 – 200mM), a concentração de íons Fe^{2+} (0,5 – 1mM) e a concentração de cloreto de sódio (200 – 2000mg/L). Os experimentos realizados seguiram um planejamento fatorial completo em dois níveis.

Na etapa final deste capítulo, o processo de degradação foi modelado matematicamente via redes neurais artificiais (RNA), utilizando “softwares” desenvolvidos no Laboratório de Simulação e Controle de Processos da USP.

5.1. Metodologia Experimental

5.1.1. Reagentes e Materiais

Além dos reagentes citados no item 3.1 do Capítulo 3, excetuando o fenol, que não foi utilizado nesta etapa, foi usada a gasolina comercial comum, obtida no posto de serviço da Petrobrás Distribuidora S/A, localizado na Universidade de São Paulo, e gasolina bruta, esta última fornecida pela Petrobras S/A (São Paulo). Todos os reagentes, excetuando a gasolina comercial comum e a bruta, eram de grau analítico e não sofreram nenhum tratamento de purificação posterior.

5.1.2. Preparo do Efluente Mimetizado com a Gasolina

No caso da gasolina contendo etanol (gasolina comercial), foram colocados cerca de 10mL deste produto em cerca de 1L de água destilada, agitando-se, com um agitador magnético, por cerca de 30min. Em seguida a solução era filtrada, com

papel de filtro quantitativo (2,0 μ m), obtendo-se uma concentração, em termos de teor de carbono orgânico dissolvido, na faixa de 200 – 500mgC/L. O valor do teor de carbono orgânico dissolvido desta solução era quantificado. Em seguida, a mesma era diluída, com água destilada, já contendo uma determinada quantidade de cloreto de sódio (caso necessário), com o objetivo de alcançar a concentração de carbono orgânico desejada, perfazendo um volume total de 2,8L.

No preparo do efluente com a gasolina (sem adição de álcool), eram colocados cerca de 200mL deste produto em um tanque contendo 2L de água destilada, agitando-se a solução resultante durante 4 horas, com o auxílio de um agitador magnético, em seguida, deixava-se a solução repousar por 5 minutos. Após ocorrer a separação das fases, e a conseqüente acomodação dos hidrocarbonetos no interior da fase aquosa, a mesma era removida com uma pipeta e filtrada, por duas vezes, com papel de filtro quantitativo (2,0 μ m), obtendo-se o efluente mimetizado com uma concentração de 80-90mgC/L, em termos de carbono orgânico dissolvido.

Em razão da natureza multicomponente apresentada pela gasolina, tornava-se muito importante a observação da razão de volume água/gasolina, com o objetivo de conseguir reprodutibilidade dos valores das concentrações iniciais, nos diferentes ensaios experimentais realizados. Além disso, a observação das variações da temperatura ambiente, nos diferentes dias de preparação do efluente mimetizado, era relevante, pois poderia explicar algum desvio nas concentrações das soluções iniciais, podendo eventualmente afetar o próprio processo fotodegradativo, pois um ou mais componentes poderiam estar em maior, ou menor, concentração na fase aquosa, dependendo da temperatura do ambiente em que a solução foi preparada.

5.1.3. Montagem Experimental

Para os testes exploratórios, realizados com a gasolina contendo etanol, foi utilizada a mesma montagem experimental usada na degradação do fenol, apresentada no Capítulo 3 (Figura 3.1). No caso do efluente contaminado com a gasolina sem etanol, foi utilizada uma montagem experimental similar, a mesma consistindo em um reator fotoquímico anular com um volume líquido de 1L, porém conectado a um tanque de mistura com um volume líquido de 2L. A fonte de radiação usada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (Hanovia

679A36, 450W), a qual foi posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma camisa de borossilicato, em que circulava água com a finalidade de resfriar a lâmpada. O tanque de recirculação era encamisado, sendo a temperatura do mesmo controlada por meio de um banho termostático.

5.2. Experimentos Exploratórios com a Gasolina com Etanol

Com o objetivo de conhecer, previamente, os efeitos da radiação UV e do sal (NaCl) no sistema foto-Fenton, na fotodegradação da gasolina, foram realizados alguns testes exploratórios na degradação da gasolina comercial comum (contendo álcool e outros aditivos).

5.2.1. Procedimento Experimental nos Testes Exploratórios

O procedimento experimental utilizado foi similar ao apresentado no item 3.4 do Capítulo 3. A temperatura da solução foi mantida fixa em 30°C. Nestes experimentos, a camisa de refrigeração da lâmpada foi de borossilicato.

5.2.2. Resultados e Discussão

Com o objetivo de verificar apenas a influência da luz no rendimento da reação, foram realizados testes preliminares comparativos, na degradação da gasolina (sem etanol), 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 (Sistema foto-Fenton). As percentagens de degradação obtidas na reação Fenton, na fotólise e na reação foto-Fenton foram 15,34%, 3,16% e 98,69%, respectivamente (Figura 5.1). Observou-se então, a forte influência da radiação luminosa na eficiência do sistema foto-Fenton.

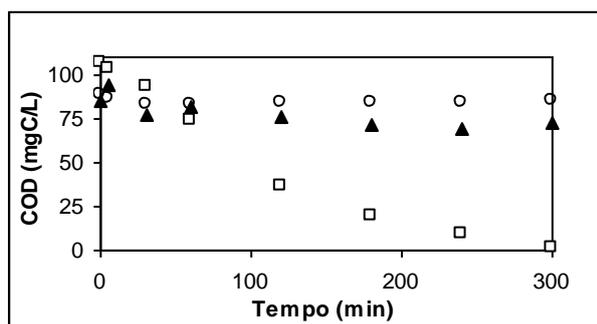


Figura 5.1 – Comparação entre diferentes processos de degradação da gasolina com etanol ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$)

□ Reação foto-Fenton; ▲ Reação Fenton; ○ Fotólise

Também foram realizados testes preliminares na presença e na ausência de NaCl, porém mantendo-se as mesmas concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , a fim de se observar uma possível interferência dos íons Cl^- no sistema foto-Fenton, pois alguns efluentes reais apresentam um significativo teor destas espécies, tal como as águas produzidas em campos de petróleo que contém 1600mg/L de NaCl. No experimento realizado na ausência de cloreto de sódio pôde-se verificar uma mineralização completa, como pode ser observado na Figura 5.2. Na presença de sal, ocorreu a formação de um patamar de concentração no final da reação, o que pode ser explicado por uma inibição do sistema foto-Fenton provocada pelo Cl^- .

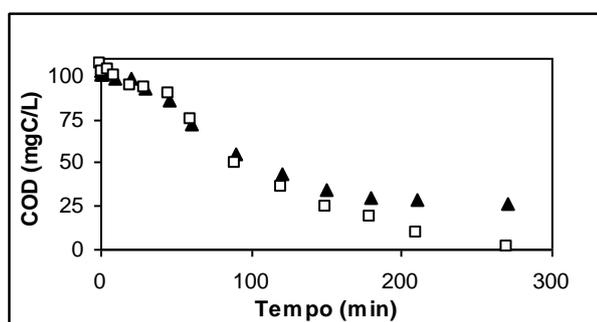


Figura 5.2 – Influência do NaCl na degradação da gasolina com etanol ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$)

□ NaCl ausente; ▲ $[\text{NaCl}] = 1000\text{mg/L}$

Lu et al. (1997) e Pignatello (1992) mostraram que é possível ocorrer uma reação entre os íons cloreto e os radicais hidroxila, conforme a Equação 5.1. Este efeito ocasiona uma competição entre os íons Cl^- e as espécies orgânicas pelos radicais hidroxila. Os ânions, capazes de promover este tipo de reação, são chamados “seqüestradores” de HO^\bullet .



Além disso, os radicais Cl^\bullet são muito reativos e podem reagir com o peróxido de hidrogênio, com outros íons cloreto (Equações 5.2 e 5.3), além da possibilidade de reagir com a própria matéria orgânica.



Outro fenômeno concorrente e que pode explicar este efeito de inibição consiste na complexação das espécies Fe^{3+} pelos ânions Cl^- , conforme a Equação 5.4.



Esta reação apresenta uma constante de equilíbrio igual a $5,3\text{M}^{-1}$. De acordo com este valor associado à constante de acidez ($\text{pK}_a = 2,7$) apresentada pelo complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, conforme a Equação 5.5, a razão de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ para Fe^{3+} é aproximadamente 2:1, nas condições experimentais utilizadas ($\text{pH} = 3$ e $[\text{NaCl}] = 0,034\text{M}$ ou 2000mg/L), com aproximadamente 6,3% do total de ferro adicionado na forma de FeCl^{2+} .



A absorvância do complexo FeCl^{2+} é maior do que àquela apresentada pela espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ em 366nm, sofrendo fotólise para Fe^{2+} (Equação 5.6) com um maior rendimento quântico (0,5) do que aquele apresentado pela fotólise dos complexos de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, de aproximadamente 0,2. Além disso, o outro produto formado é o radical cloro em lugar do radical hidroxila (Kiwi et al., 2000 e Nadtochenko et al., 1998).



Os radicais cloro formados podem reagir, com uma taxa controlada por difusão, com os ânions cloro (Cl^-) para formar as espécies $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, de acordo com a Equação 5.3 (Neta et al., 1998).

Nas condições experimentais utilizadas, o cloro tende a estar, preponderantemente, na forma de $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, que pode abstrair um hidrogênio e/ou reagir com um dos componentes presentes na gasolina (tolueno ou xilenos, por exemplo), porém com uma menor taxa de reação, como resultado do seu menor potencial padrão de oxidação (2,09V) quando comparado com o apresentado pelo HO^{\bullet} (2,8V).

5.3. Planejamento Experimental

Com o objetivo de estudar, mais detalhadamente, o comportamento do processo foto-Fenton, na degradação de sistemas contendo hidrocarbonetos em meio salino, foram realizados uma série de experimentos de fotodegradação, agora utilizando a gasolina (isenta de álcool e aditivos), de acordo com um planejamento experimental completo a dois níveis (2^3), com três repetições do ponto central, perfazendo um total de 11 experimentos, sendo realizados em uma seqüência aleatória. Nas tabela 5.1, pode-se visualizar os níveis das variáveis estudadas. Em todos os experimentos a concentração inicial de gasolina foi mantida dentro de uma faixa de 80 – 90mgC/L e o tempo total de reação foi de 4,5 horas.

Tabela 5.1 – Níveis das variáveis em estudo

Nível Codificado	Nível Absoluto		
	[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	[NaCl] (mg/L)
-1	0,50	100	200
0	0,75	150	1.100
+1	1,00	200	2.000

5.3.1. Procedimento Experimental

O procedimento experimental foi similar ao apresentado no item 3.4 do Capítulo 3. A temperatura foi mantida em 30°C e o volume total da solução de gasolina utilizado nestes experimentos foi 2,2L. Durante o tempo de reação (270min), amostras eram coletadas e analisadas quanto ao teor de carbono orgânico dissolvido e o seu espectro de absorção.

5.3.2. Resultados e Discussão

A gasolina, isenta de álcool, foi usada como poluente modelo, pois este componente apresenta uma alta solubilidade em água, o que poderia mascarar a degradação dos demais hidrocarbonetos.

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 coloração da solução ficou levemente escura. Com a adição dos íons Fe²⁺ e do peróxido, e o conseqüente início da contagem do tempo de reação, a solução ficou amarela até 10 minutos, 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.

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 (retirada no tempo t = 0min) apresentou duas bandas de absorção em torno de 220nm e 265nm e, 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 espectro apresentado pelo branco (água destilada). Este comportamento pode ser observado na Figura 5.3.

Os valores experimentais dos teores de carbono orgânico dissolvido, obtidos nos experimentos do planejamento experimental da Tabela 5.1, estão apresentados na Tabela 5.2.

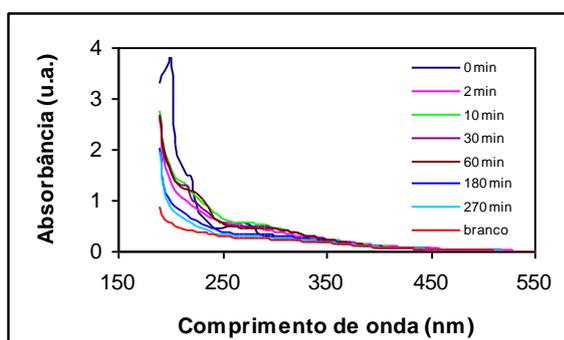


Figura 5.3 – Espectros de absorção das amostras da degradação da gasolina
([Fe²⁺] = 0,5mM; [H₂O₂] = 100mM; [NaCl] = 200mg/L)

Tabela 5.2 – Valores experimentais de COD na degradação da gasolina isenta de etanol

Condição experimental			Tempo de reação (min)								
			0	2	5	10	30	60	120	180	270
[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	[NaCl] (mg/L)	COD (mgC/L)								
1	200	200	79.7	74.1	73.1	62.7	31.8	17.4	5.5	4.3	6.3
0.75	150	1100	87.8	88.1	79.3	78.8	44.2	28.6	20.3	12.6	9.1
1	100	2000	64.2	58.5	55.9	52.1	38.2	26.1	13.0	9.5	6.2
0.75	150	1100	87.8	80.8	79.6	75.9	50.5	33.4	14.2	15.8	13.8
0.5	200	200	85.7	82.1	75.1	72.8	52.1	34.3	14.0	7.2	6.8
1	100	200	74.1	70.9	67.3	47.1	21.7	10.5	6.2	7.6	7.5
1	200	2000	72.2	61.7	61.4	59.8	42.5	27.6	13.1	9.6	7.7
0.5	100	2000	82.7	76.5	74.7	69.6	59.9	41.3	18.3	22.5	14.1
0.5	200	2000	92.4	80.9	76.2	78.3	66.6	49.6	25.5	16.6	11.4
0.5	100	200	70.3	64.5	62.8	60.3	32.8	15.3	12.9	7.3	7.1
0.75	150	1100	85.1	76.8	73.9	74.4	46.8	26.0	15.7	14.3	16.4

Comparando-se os resultados obtidos na degradação da gasolina, isenta de etanol, com o sistema apresentando este componente (a gasolina comercial), uma interessante observação pôde ser notada. Observou-se que na ausência do etanol, foram obtidas maiores taxas de fotodegradação. A menor taxa de degradação observada no sistema contendo etanol é provocada pela sua alta concentração relativa na fase aquosa, em relação aos demais hidrocarbonetos, devido a sua elevada solubilidade. O etanol, por ser um dos produtos finais de oxidação, apresenta uma maior estabilidade química, se comparado ao fenol, por exemplo. Para a verificação deste fenômeno, foram realizados ensaios experimentais na degradação do etanol, via processo foto-Fenton, e comparados com os perfis de COD da degradação apresentada pela gasolina com e sem etanol (Figura 5.4).

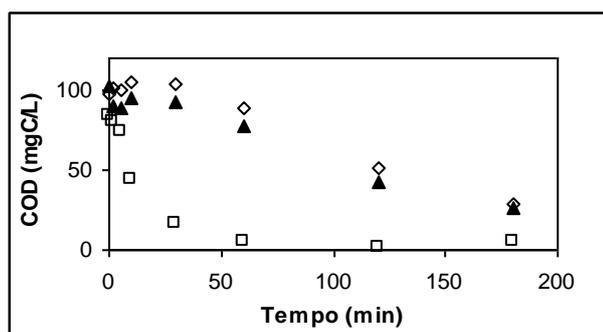


Figura 5.4 – Comparação do processo de fotodegradação do etanol e da gasolina com e sem etanol

$$([\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}; [\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM})$$

◇ Etanol; ▲ Gasolina com etanol; □ Gasolina sem etanol

Os ensaios experimentais, realizados nas condições do ponto central da região de domínio escolhida, foram usados para avaliar o erro experimental, obtendo-se um desvio médio de apenas $\pm 3,57\text{mgC/L}$. A concordância das repetições pode ser observada na Figura 5.5.

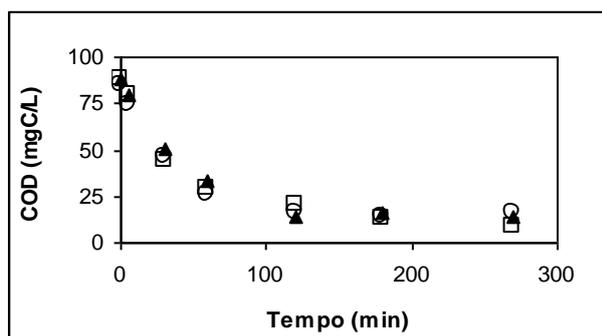


Figura 5.5 – Comparação entre os três experimentos realizados no ponto central
 ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,75\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 1100\text{mg/L}$)
 □ Ponto Central 1; ▲ Ponto Central 2; ○ Ponto Central 3

A concentração de íons Fe^{2+} se mostrou bastante relevante, como pode ser observado na Figura 5.6. Observa-se que apenas variando a concentração destes íons e operando-se nos níveis máximos de peróxido (200mM) e de salinidade (2000mg/L), pôde-se notar que, para o caso de maior concentração de Fe^{2+} (1mM), em uma hora de reação, ocorreu uma degradação de 61,83%, enquanto que no nível inferior de íons Fe^{2+} , obteve-se apenas 46,35%.

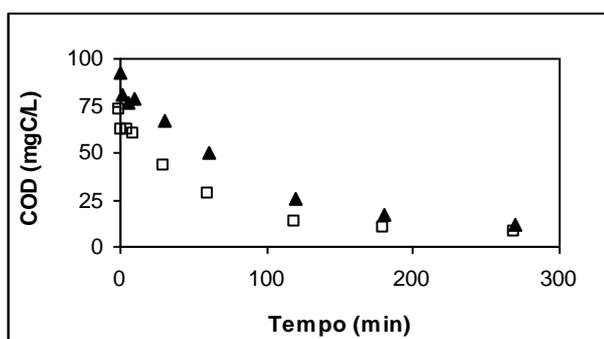


Figura 5.6 – Influência da $[\text{Fe}^{2+}]$ na degradação da gasolina
 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)
 □ $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; ▲ $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$

O efeito da concentração de peróxido, na faixa de 100 – 200mM, não apresentou grande importância. Observou-se que, nas condições extremas de

concentração de H_2O_2 e nas mesmas concentrações de Fe^{2+} e NaCl , em uma hora de reação, foi obtida uma degradação de 59,34%, quando usada uma menor concentração do agente oxidante, e de 61,82% para uma maior concentração de H_2O_2 , conforme a Figura 5.7. Para o nível mínimo de Fe^{2+} , também foram observados perfis muito próximos, de teores de carbono orgânico dissolvido, em função do tempo, tanto para o nível máximo de H_2O_2 , como para o seu nível mínimo (Figura 5.8).

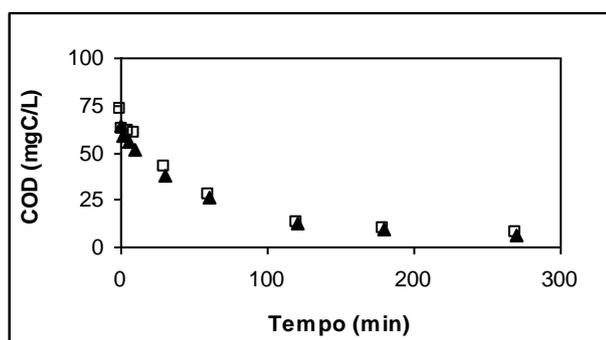


Figura 5.7 – Influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na degradação da gasolina no nível máximo da variável $[\text{Fe}^{2+}]$ ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)

□ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; ▲ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$

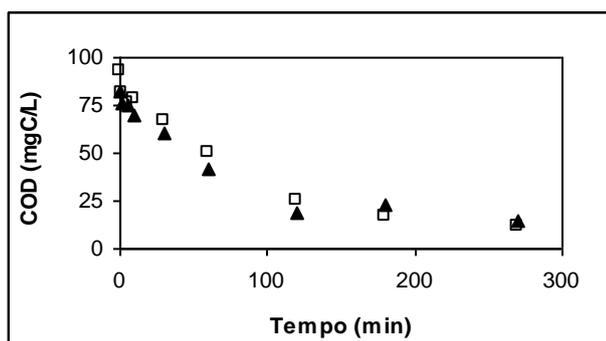


Figura 5.8 – Influência da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na degradação da gasolina no nível mínimo da variável $[\text{Fe}^{2+}]$ ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)

□ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; ▲ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$

O efeito da salinidade se mostrou muito significativo, porém afetando de maneira negativa na degradação dos hidrocarbonetos, como pode ser observado na Figura 5.9, que apresenta o comportamento do COD em função do tempo de reação para dois experimentos, realizados nos níveis mínimos de concentração de peróxido e ferro e em condições extremas de salinidade. Em uma concentração de 200mg/L de NaCl, observou-se um maior percentual de degradação de matéria orgânica, em termos de COD, 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. Em caso de uma maior salinidade (2000mg/L), obteve-se uma mineralização de 50,03%.

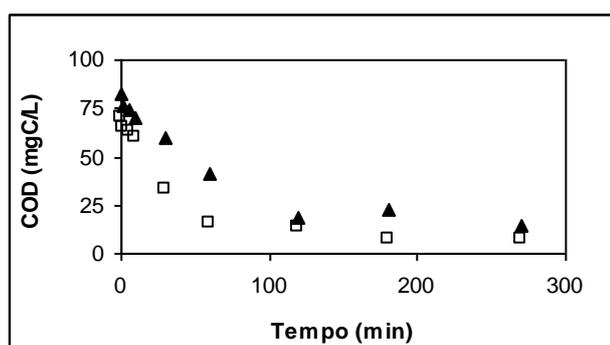


Figura 5.9 – Influência da [NaCl] na degradação da gasolina

($[Fe^{2+}] = 0,5mM$; $[H_2O_2] = 100mM$)

□ [NaCl] = 200mg/L; ▲ [NaCl] = 2000mg/L

Observou-se que, de uma maneira geral, o aumento da concentração de íons ferro influenciou a degradação de maneira positiva, enquanto que a salinidade influenciou de maneira negativa, porém com uma maior intensidade, já o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio apresentou um efeito positivo 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 Figura 5.10 mostra o percentual de degradação, em termos de COD, da matéria orgânica em duas

horas de reação, em relação à mudança do nível inferior para o superior das variáveis: concentração de íons Fe^{2+} , concentração de H_2O_2 e concentração de NaCl .

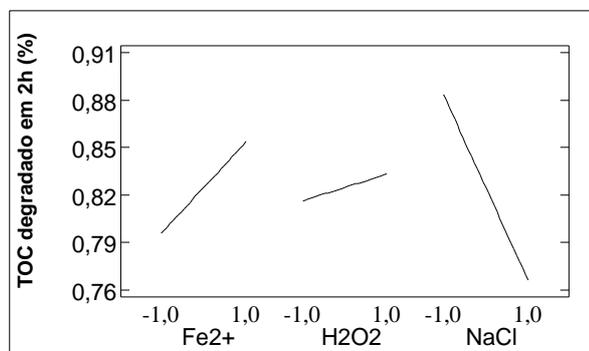


Figura 5.10 – Comparação entre os efeitos principais

Observou-se que os efeitos de maior intensidade consistiram no efeito principal da concentração de sal, o maior de todos, da interação dos íons ferrosos com o peróxido de hidrogênio (reagentes de Fenton) e o efeito principal dos íons Fe^{2+} (catalisador). Pôde-se verificar, também, o baixo efeito provocado pela concentração de peróxido de hidrogênio, no domínio experimental estudado.

5.4. Modelagem do Processo de Fotodegradação da Gasolina (com fonte Artificial de Radiação UV) via Aplicação da Técnica de Redes Neurais Artificiais

5.4.1. Redes Neurais Artificiais

O funcionamento do cérebro humano ocorre via uma interação, bastante complexa, entre as células nervosas (os neurônios). Ao receber um comando (um impulso), por meio dos seus dendritos, os neurônios são excitados e se comunicam, passando a informação, através dos seus axônios, para os dendritos de um outro neurônio. O cérebro então chega a um resultado final, o qual é enviado como uma saída (resposta). O ponto de contato entre o axônio de um neurônio e o dendrito de outro é chamado de sinapse (Braga et al., 2000).

Na tentativa de modelar o complicado funcionamento do cérebro humano (Inteligência Artificial), foram desenvolvidos “softwares” chamados redes neurais

artificiais (RNA), que têm como fundamento a mimetização das comunicações que ocorrem entre as células nervosas.

As redes neurais artificiais apresentam nódulos, que simulam a função dos neurônios no cérebro humano. Estes nódulos são interconectados, e mediados matematicamente por pesos, simulando o processo da “sinapse” que ocorre nas células nervosas. Estes nódulos são, na verdade, funções matemáticas, sendo as mais vantajosas, para este tipo de aplicação, as chamadas sigmoidais. Estas são monotonamente crescentes e limitadas entre 0 e 1. Toda RNA apresenta duas camadas de neurônios: as camadas de entrada e a de saída. Entre estas duas, existe no mínimo uma terceira camada (camada oculta). A Figura 5.11 mostra uma RNA com apenas uma camada oculta, contendo três neurônios em cada camada, os quais são representados pelos círculos.

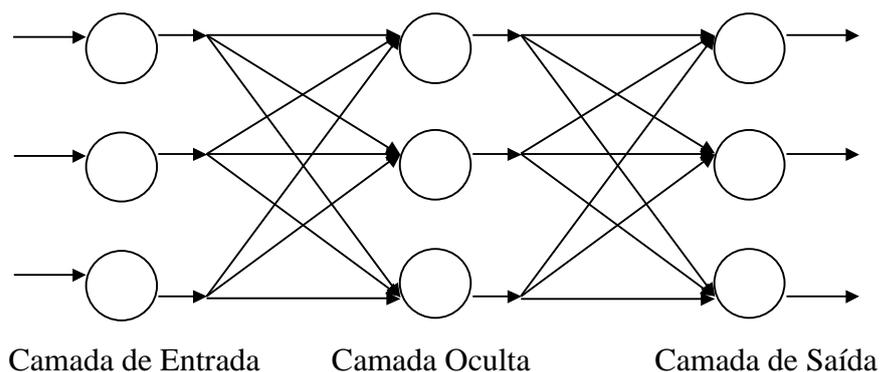


Figura 5.11 – Representação de uma rede neural artificial

Como pode ser visto na Figura 5.11, uma RNA é composta por camadas, e estas pelos neurônios, os quais podem ser definidos como os elementos processadores, os quais se encontram densamente interligados. Na camada de entrada ocorre o fornecimento dos dados de entrada nas RNA. Cada neurônio, desta camada, é alimentado com uma entrada específica. A partir daí, estes dados são processados nos neurônios das camadas ocultas e, finalmente, os resultados finais (as saídas) são encontrados em cada um dos neurônios da camada de saída.

O desenvolvimento de uma rede neural artificial é dividido em duas partes principais: o treinamento e o teste (validação). Na primeira etapa, entradas e saídas

conhecidas, são fornecidas para a RNA, para a determinação de um conjunto de pesos otimizados. A segunda etapa reside no teste da RNA frente a condições inéditas. As saídas obtidas pela RNA (resultados calculados) são então comparadas com os resultados experimentais, determinando se o modelo está prevendo, de maneira satisfatória, o comportamento obtido experimentalmente, o que pode ser determinado por um dado critério de tolerância, objetivando-se “validar” o modelo matemático proposto.

A Figura 5.12 descreve o fluxo de informações de entrada e de saída em um determinado neurônio, pertencente a uma camada (j). Cada informação X_i , que sai de um neurônio de uma camada, imediatamente anterior, é ponderada por um parâmetro $W_{i,j}$ (peso). Elas são então somadas, conforme a Equação 5.7.

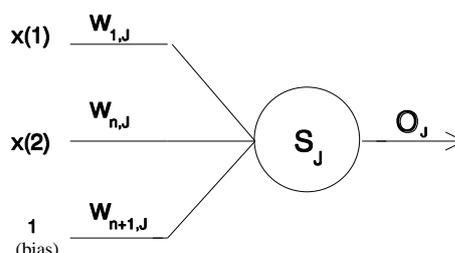


Figura 5.12 – Representação de um neurônio (j) da estrutura da rede

$$S_j = \sum_{i=1}^n W_{i,j} X_i + W_{n+1,j} \quad (5.7)$$

As saídas (O_j) de cada neurônio são resultados do processamento do valor S_j em uma função matemática qualquer, conhecida como função de transferência, sendo a função mais aplicada, e com maior sucesso, a sigmoideal, de acordo com a Equação 5.8.

$$f(S_j) = O_j = \frac{1}{1 + e^{(-S_j)}} \quad (5.8)$$

Na etapa de treinamento, em especial, os valores calculados pelo modelo de redes neurais artificiais são comparados com os valores experimentais para a determinação de um conjunto de pesos otimizados, minimizando uma função objetivo representada pela Equação 5.9, via um algoritmo computacional de otimização (“back-propagation”, por exemplo), que exprime a somatória dos quadrados dos desvios entre os valores experimentais e os calculados, para o número total “r” de entradas, considerando um número “p” de saídas.

$$E = \sum_{m=1}^r \sum_{k=1}^p (Y_k^{(m)} - O_k^{(m)})^2 \quad (5.9)$$

As redes neurais são muito usadas na simulação de processos complexos com alto grau de não-linearidade. Este tipo de análise dispensa o uso de equações fenomenológicas, ou seja, não necessita do prévio conhecimento das leis físicas e químicas que governam o sistema.

Devido à grande complexidade dos mecanismos das reações químicas que envolvem os tratamentos fotodegradativos pelo processo foto-Fenton, a técnica de redes neurais artificiais tem sido utilizada na modelagem da degradação de compostos orgânicos neste tipo de processo. Oliveros et al., 1998, modelou a cinética de degradação fotocatalítica do ácido 2-4-dihidroxi-benzóico, em função das concentrações deste substrato e de catalisador, sendo escolhido um apropriado conjunto de experimentos, mediante o uso da técnica de planejamento experimental.

5.4.2. Modelagem via Redes Neurais Artificiais

Os experimentos realizados, conforme a metodologia de planejamento experimental completo em dois níveis, foram analisados e seus resultados formaram um banco de dados necessário para a implementação de uma modelagem matemática do processo fotodegradativo da gasolina, diluída em água, via o processo foto-Fenton, utilizando a técnica de redes neurais artificiais.

Quanto à configuração da rede neural, optou-se por uma configuração simples do tipo múltiplas camadas "Multilayer Feedforward Network" (Figura 5.13), bastante usada na modelagem de cinética de reações fotoquímicas complexas e para

o projeto de reatores fotoquímicos (Braun *et al.*, 1993, Nascimento *et al.*, 1994, Oliveros *et al.* 1998, Göb *et al.*, 1999). Neste tipo de configuração, os neurônios de uma camada são conectados a todos os neurônios da camada seguinte.

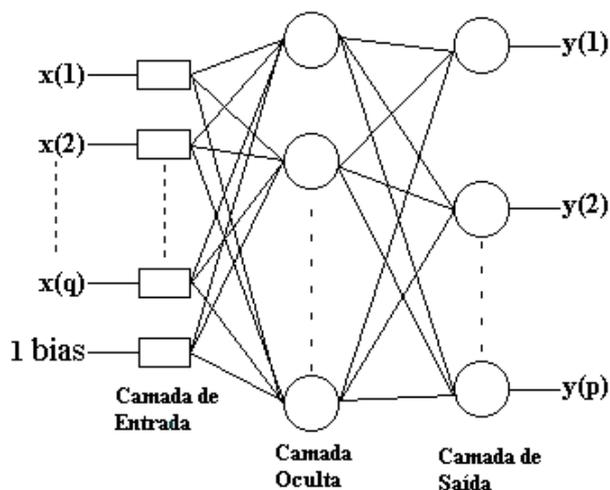


Figura 5.13 – Rede de múltiplas camadas (“Multilayer feedforward network”)

A rede apresentou apenas três camadas de neurônios: a camada de entrada, apenas uma camada oculta e a camada de saída. A camada de entrada apresentou um número fixo de neurônios igual a 6 (seis), correspondentes às variáveis de entrada: tempo de reação “ t ”, COD inicial (COD_0), concentração inicial de íons ferro [Fe^{2+}], concentração inicial de peróxido de hidrogênio [H_2O_2], concentração de cloreto de sódio [$NaCl$], bias (grandeza que possibilita a Rede Neural gerar uma saída diferente de zero, no caso dos valores de todas as entradas serem nulos). O número de neurônios da camada de saída foi também fixo e igual a 1 (um), correspondente à variável de saída COD medido em um tempo “ t ” (COD_t).

Ao número de neurônios da camada oculta, foi dada uma atenção especial, sendo uma variável bastante importante, pois quanto maior o seu valor, maior será o número de parâmetros (pesos) a ela associada, o que pode implicar em um esforço computacional desnecessário ou problemas de “overfitting”. Foram realizadas várias simulações, variando-se o número de neurônios da camada oculta, observando-se o número de iterações e o fator de correlação entre as medidas de COD obtidas experimentalmente (COD_{EXP}) e pelo modelo de redes neurais, ou seja, pelos valores

calculados (COD_{CALC}), tanto para o conjunto de dados de aprendizado, como para o conjunto de dados de teste. Os resultados desta análise estão demonstrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Comportamento da rede neural em função do número de neurônios da camada oculta

Nº de neurônios da camada oculta	Nº de Iterações	Número de pesos associados à camada oculta		Coeficiente de correlação	
		Entrada – Oculta	Oculta – Saída	Conjunto de aprendizado	Conjunto de teste
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

Pôde-se observar que um número de 2 (dois) neurônios, que implicou em um total de 15 (12 + 3) pesos e resultou em uma boa convergência entre os valores experimentais e os calculados, previstos pelo modelo, tanto para o conjunto de treinamento como para o conjunto de teste, como pode ser observado nas Figuras 5.14 e 5.15.

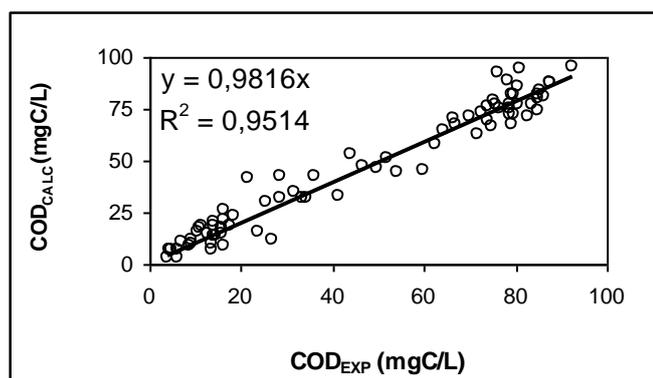


Figura 5.14 – COD_{EXP} versus COD_{CALC} para o conjunto de dados de treinamento usando 2 neurônios e com 1000 iterações

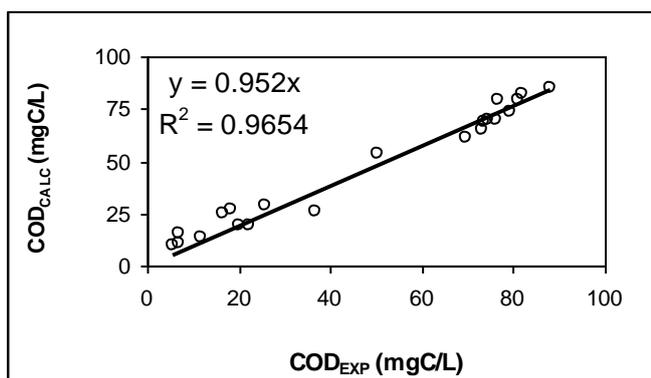


Figura 5.15 – COD_{EXP} versus COD_{CALC} para o conjunto de dados de teste usando 2 neurônios e com 1000 iterações

Os valores dos parâmetros (pesos) otimizados, para o modelo de rede neural artificial com dois neurônios na camada oculta e com 1000 iterações, obtidos com o conjunto de treinamento, estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Valores dos parâmetros (pesos) otimizados dos dados de treinamento

Variável de Entrada	Entrada – Oculta		Oculta – Saída
	1º neurônio	2º neurônio	
Tempo	11,95	-0,50	1º neurônio
COD_0	-1,09	0,14	-8,34
$[Fe^{+2}]$	-0,46	-0,27	2º neurônio
$[H_2O_2]$	-0,25	0,06	9,84
$[NaCl]$	0,17	0,20	Bias
Bias	0,52	0,87	0,47

Os resíduos, que consistem nas diferenças entre os valores experimentais e os calculados, para o conjunto de dados de treinamento, que gera os valores dos pesos do modelo de rede neural artificial, foram dispostos como um gráfico de barras, conforme a Figura 5.16, sendo observado um comportamento simétrico destes valores.

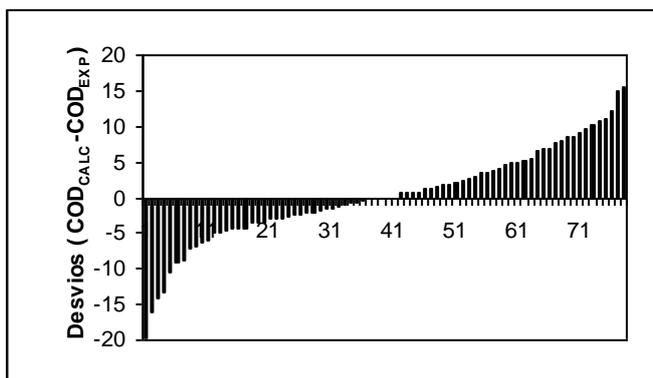


Figura 5.16 – Gráfico dos valores dos resíduos ($COD_{CALC} - COD_{EXP}$) para o conjunto de dados de treinamento usando 2 neurônios e com 1000 iterações

Estes resíduos foram dispostos no formato de um histograma, apresentado na Figura 5.17. O comportamento simétrico destes desvios demonstrou que o modelo de rede neural artificial não apresentou um indicativo de tendência, comportando-se semelhantemente a uma distribuição normal, fato que demonstra a validação do modelo.

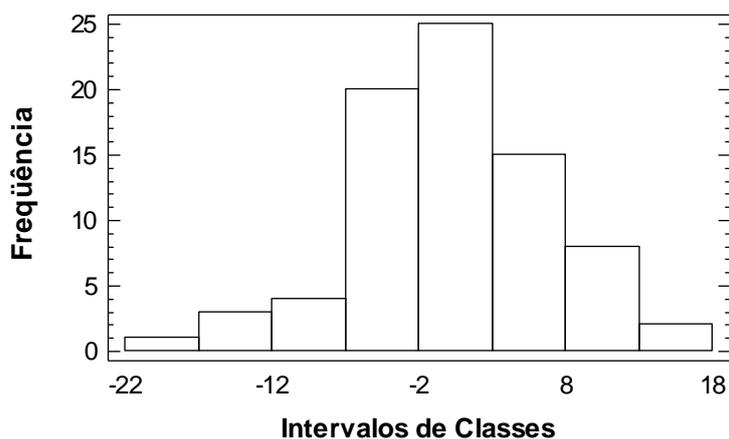


Figura 5.17 – Distribuição dos desvios entre COD_{EXP} e COD_{CALC} para o conjunto de dados de treinamento usando 2 neurônios e com 1000 iterações

Com o objetivo de confirmar a validação do modelo, usando dois neurônios na camada oculta, foram separados os dados experimentais e calculados, para diferentes condições de entrada e dispostos graficamente (Figuras 5.18 – 5.28). Estes gráficos reforçam a validação do modelo de rede neural artificial, apresentando resultados muito congruentes.

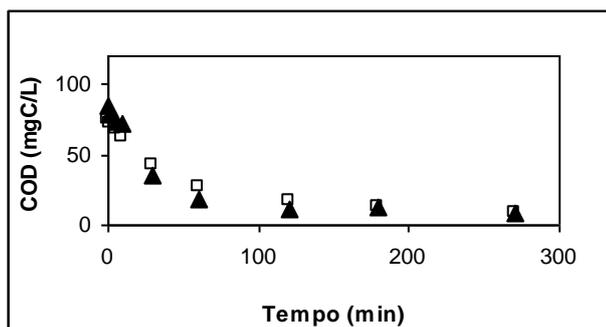


Figura 5.18 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
([Fe²⁺] = 0,5mM; [H₂O₂] = 100mM; [NaCl] = 200mg/L)
□ COD_{CALC}; ▲ COD_{EXP}

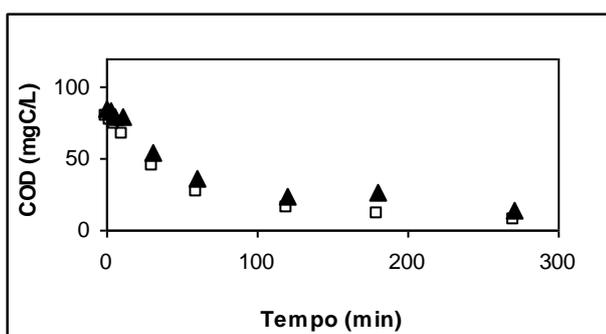


Figura 5.19 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
([Fe²⁺] = 0,5mM; [H₂O₂] = 200mM; [NaCl] = 2000mg/L)
□ COD_{CALC}; ▲ COD_{EXP}

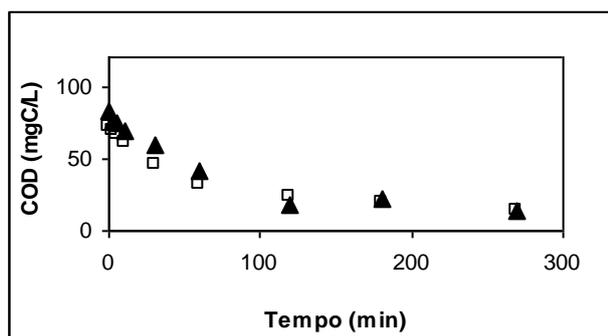


Figura 5.20 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
($[Fe^{2+}] = 0,5mM$; $[H_2O_2] = 100mM$; $[NaCl] = 2000mg/L$)

□ COD_{CALC} ; ▲ COD_{EXP}

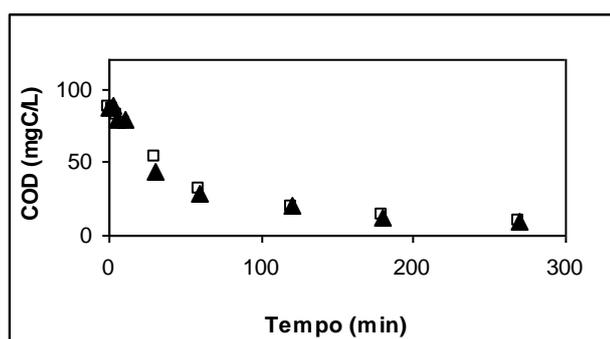


Figura 5.21 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
($[Fe^{2+}] = 0,75mM$; $[H_2O_2] = 150mM$; $[NaCl] = 1100mg/L$)

□ COD_{CALC} ; ▲ COD_{EXP}

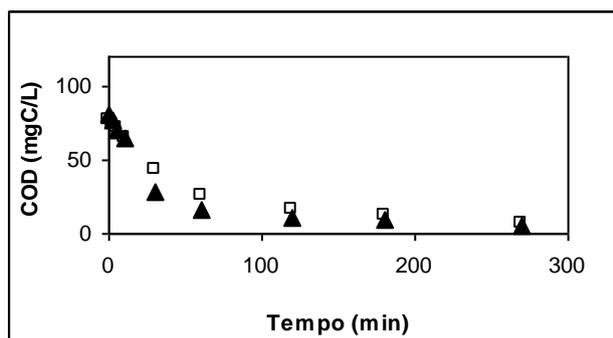


Figura 5.22 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ([Fe²⁺] = 1,0mM; [H₂O₂] = 200mM; [NaCl] = 2000mg/L)

□ COD_{CALC}; ▲ COD_{EXP}

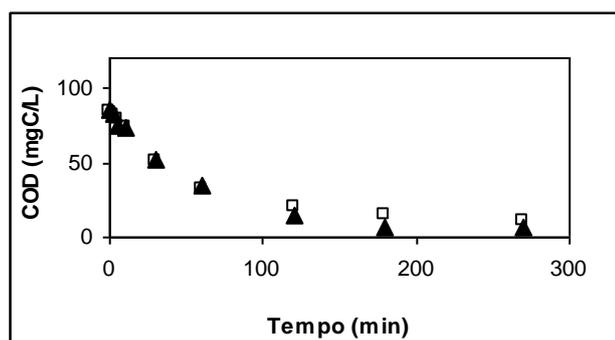


Figura 5.23 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ([Fe²⁺] = 1,0mM; [H₂O₂] = 100mM; [NaCl] = 200mg/L)

□ COD_{CALC}; ▲ COD_{EXP}

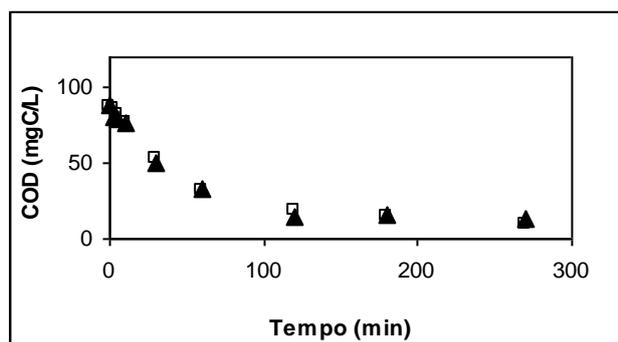


Figura 5.24 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
([Fe²⁺] = 0,75mM; [H₂O₂] = 150mM; [NaCl] = 1100mg/L)

□ COD_{CALC}; ▲ COD_{EXP}

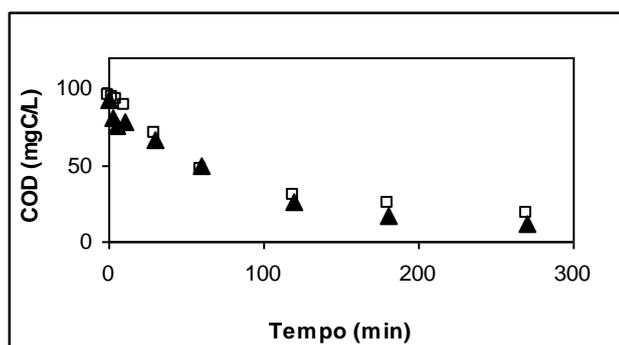


Figura 5.25 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
([Fe²⁺] = 1,0mM; [H₂O₂] = 100mM; [NaCl] = 2000mg/L)

□ COD_{CALC}; ▲ COD_{EXP}

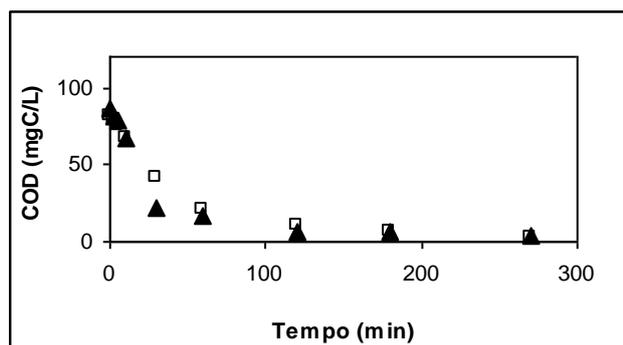


Figura 5.26 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)

□ COD_{CALC}; ▲ COD_{EXP}

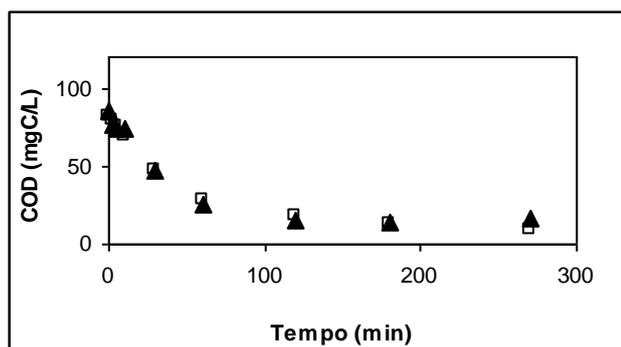


Figura 5.27 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,75\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 1100\text{mg/L}$)

□ COD_{CALC}; ▲ COD_{EXP}

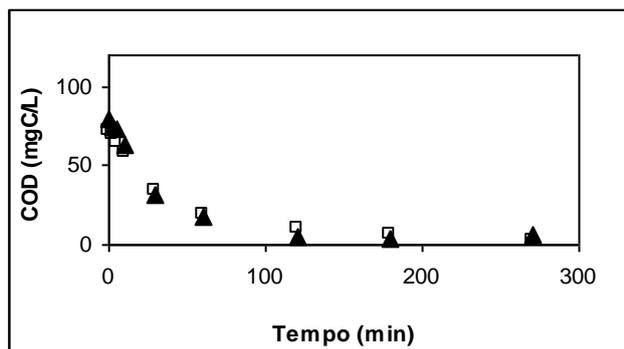


Figura 5.28 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
($[Fe^{2+}] = 1,0mM$; $[H_2O_2] = 200mM$; $[NaCl] = 200mg/L$)

□ COD_{CALC} ; ▲ COD_{EXP}

5.5. Conclusões

Os testes preliminares, realizados com a gasolina comercial comum, na presença de NaCl (1000mg/L), demonstraram a formação de um patamar de concentração (COD) nos últimos 60 minutos de reação, indicando a inibição do processo foto-Fenton pela formação de complexos com os íons ferro, principalmente da espécie Fe^{3+} com os ânions cloreto. Pôde-se observar que, nos primeiros minutos de reação, os comportamentos dos sistemas (com sal e sem sal) são muito próximos e, neste momento, a espécie Fe^{2+} é predominante. À medida que esta espécie se oxida para Fe^{3+} (reação de Fenton), esta última é complexada pelo Cl^- , inibindo assim o sistema foto-Fenton.

De acordo com os resultados dos experimentos da degradação da gasolina, diluída em água, obtidos mediante a aplicação da técnica de planejamento experimental, observou-se que, para um tempo total de reação de 4,5h, foi obtido um mínimo de 81% de mineralização (conversão para CO_2 e H_2O) e em determinada condição experimental foi possível atingir cerca de 96%.

A aplicação de uma modelagem empírica, no presente caso a Rede Neural Artificial, justificou-se pela dificuldade de efetuar um tratamento fenomenológico de um sistema fotoquímico, que é geralmente muito complexo. Este fato é causado pela dificuldade de solucionar as equações que envolvem o balanço de energia radiante com a distribuição espacial da radiação absorvida, além dos balanços de quantidade de movimento, de massa e energia. A modelagem via redes neurais do processo de degradação da gasolina apresentou um resultado bastante satisfatório.

Pôde-se concluir que, devido aos bons resultados obtidos pelo sistema foto-Fenton, na degradação da gasolina, e considerando que foi usada uma camisa de borossilicato para o resfriamento da lâmpada UV, em todos os experimentos, a aplicação da radiação solar, como fonte de fótons, para este sistema em particular, poderia apresentar sucesso. Este fato é muito importante, pois um dos maiores custos, associados a um processo fotoquímico, refere-se ao gasto energético de lâmpadas UV.

6. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA GASOLINA VIA PROCESSO FOTO-FENTON COM USO DA RADIAÇÃO SOLAR

Os resultados, obtidos na degradação da gasolina, utilizando uma fonte artificial de radiação UV, porém no interior de uma camisa de borossilicato, motivaram a realização de um novo estudo deste sistema de fotodegradação, agora usando a luz solar como fonte de fótons.

Esta nova série de experimentos foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN (na Cidade do Natal), dentro do Programa CAPES/PROCAD, que envolve os departamentos de Engenharia Química da USP e da UFRN, de acordo com o previsto em plano de pesquisa.

Antes da realização do estudo da fotodegradação solar da gasolina, realizou-se a instalação e o ajuste de um reator do tipo filme descendente no Departamento de Engenharia Química da UFRN, com dimensões similares às do equipamento existente no Departamento de Engenharia Química da USP, já apresentado no Capítulo 4, objetivando realizar experimentos de fotodegradação, via sistema foto-Fenton, de águas contaminadas com hidrocarbonetos.

6.1. *Teste e Ajuste do Reator Solar*

Com o objetivo de testar o equipamento e, ao mesmo tempo, realizar uma análise comparativa da influência da radiação solar, sobre o Processo foto-Fenton, foram realizados ensaios experimentais de fotodegradação de fenol, em meio aquoso, neste reator. Nesta bateria de testes, foram escolhidas condições experimentais já testadas no reator solar localizado no DEQ-USP.

6.1.1. *Reagentes e Materiais*

Os reagentes utilizados nesta etapa foram os mesmos citados no item 3.1 do Capítulo 3. Análises da demanda química de oxigênio (DQO) também foram realizadas, utilizando-se para tanto, o dicromato de potássio - $K_2Cr_2O_7$, o sulfato de prata - Ag_2SO_4 , o sulfato ferroso amoniacal - $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ e o indicador ferroína. Todos os reagentes eram de grau analítico.

6.1.2. Montagem Experimental

Utilizou-se um reator solar do tipo filme descendente (Figura 6.1), com as mesmas dimensões do reator apresentado na Figura 4.1. Em relação ao procedido no Capítulo 4, foram realizadas algumas modificações, principalmente em função da nova posição geográfica. Nestes experimentos, o reator foi posicionado com uma inclinação diferente, pois a latitude da Cidade do Natal é de $5^{\circ}42'$, diferentemente daquela da Cidade de São Paulo (aproximadamente 23°). O ideal seria trabalhar com o reator com a placa inclinada com o mesmo valor da latitude do local, em função de uma melhor média de intensidade de radiação solar, porém, em função da dificuldade operacional da formação do filme, somaram-se aproximadamente 10° ao valor da latitude. O reator foi então operado com uma inclinação de 15° e com a placa com a face voltada para o Norte, pois a Cidade do Natal, assim como São Paulo, encontra-se ao Sul da linha do Equador.



Figura 6.1 – Reator fotoquímico solar do tipo filme (DEQ/UFRN)

6.1.3. Procedimento Experimental

O procedimento experimental foi o mesmo realizado no item 4.2 do Capítulo 4. O volume total da solução de fenol era 7,7L e a vazão da bomba de recirculação era 16,83L/min. O volume da solução de peróxido de hidrogênio (200mL) foi adicionado em quatro volumes iguais a cada 60min de experimento. Durante o tempo

de reação de cada ensaio experimental, amostras eram retiradas e analisadas quanto à demanda química de oxigênio (DQO), pois apesar do Departamento de Engenharia Química da UFRN possuir um medidor de COD, o mesmo estava quebrado. Os experimentos foram realizados de acordo com as condições experimentais utilizadas no Capítulo 4, as quais estão reapresentadas na Tabela 6.1, com um tempo total de reação de 4 horas.

Tabela 6.1 – Condições experimentais

Condição Experimental	[Fenol] (mgC/L)	[Fe⁺²] (mM)	[H₂O₂] (mM)
1	100	1	100
2	1000	5	150
3	550	0,65	55
4	1000	1	100

Em todos os ensaios foi utilizada uma tampa de vidro comum (4mm de espessura), que cobria a área irradiada, impedindo a ocorrência de evaporação da solução e a contaminação por qualquer agente externo.

6.1.3.1. Demanda Química de Oxigênio

As análises da demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas de acordo com o método do refluxo com oxidação da amostra por dicromato de potássio em meio ácido (catalisado por sulfato de prata). O procedimento de análise seguiu as recomendações do “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 18^a edição, publicada pela APHA, AWWA e WPCF.

Para auxiliar o refluxo da amostra, foi utilizado um reator digestor de DQO (Digestor de DQO - COD reactor, HACH), apresentado na Figura 6.2, que mantinha as amostras em uma temperatura de 150 °C, por um período de duas horas.

Os resultados desta análise não são expressos em termos da quantidade consumida, ou residual, do dicromato de potássio, na verdade esta medida é comumente expressa em termos da quantidade de oxigênio equivalente (mgO₂/L).



Figura 6.2 – Reator digestor de DQO (HACH COD Reactor)

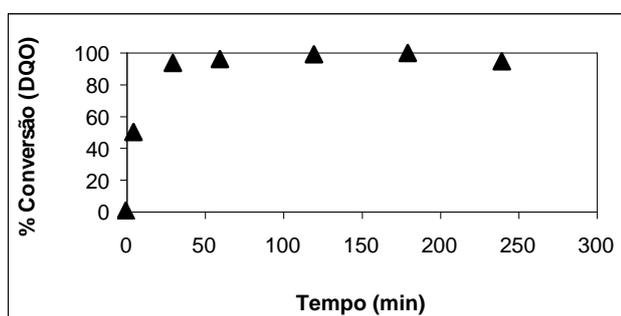
6.1.4. Resultados e Discussão

Comparando as transformações de caráter físico-químico, mais especificamente com relação às mudanças na coloração da solução, observadas durante os experimentos realizados na Cidade de São Paulo e na Cidade do Natal, ambos em dias claros (sem nuvens), verificou-se uma transição de cores sensivelmente mais rápida da solução exposta à radiação solar disponível no Estado do Rio Grande do Norte, adquirindo a coloração final em um tempo menor, se comparado com os ensaios feitos no Estado de São Paulo.

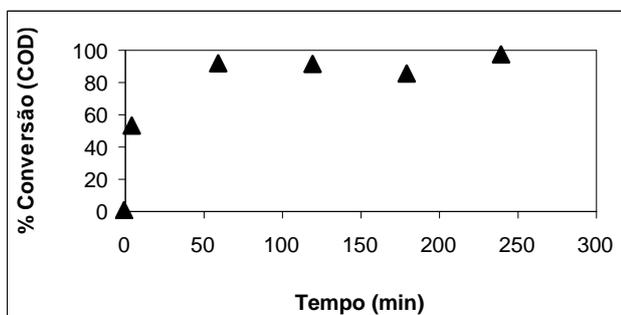
Os resultados das fotodegradações do fenol, via processo foto-Fenton, obtidos na Cidade do Natal e na Cidade de São Paulo, nas mesmas condições experimentais e em dias limpos, permitiram observar comportamentos similares da remoção de orgânicos, através de medidas de DQO e COD. Apesar das maiores taxas iniciais de conversão da matéria orgânica inicial, observadas nos ensaios experimentais realizados na Cidade do Natal, não foram obtidas maiores porcentagens totais de remoção, de acordo com as Equações 6.1 e 6.2, em comparação com aquelas obtidas em São Paulo, fato que pode ser observado nas Figuras 6.3 - 6.6.

$$\% \text{Convers\~{a}o COD} = \left(\frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_t}{\text{COD}_0} \right) \times 100 \quad (6.1)$$

$$\% \text{Convers\~{a}o DQO} = \left(\frac{\text{DQO}_0 - \text{DQO}_t}{\text{DQO}_0} \right) \times 100 \quad (6.2)$$



(a)

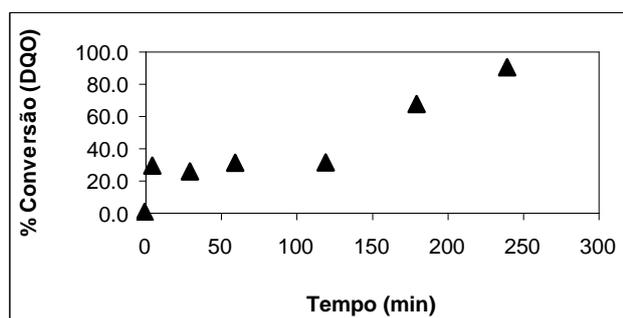


(b)

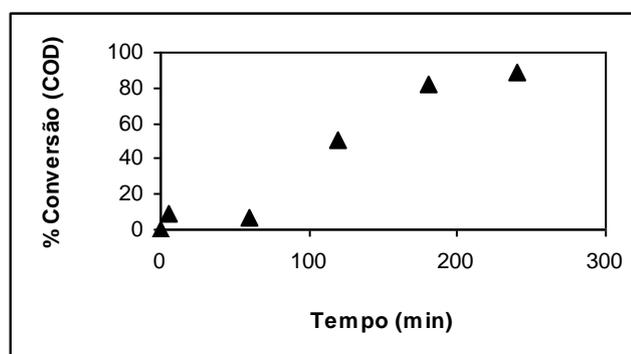
Figura 6.3 – Conversões obtidas nos experimentos da fotodegradação do fenol com radiação solar (dias limpos) no Rio Grande do Norte e São Paulo

($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{Fenol}] = 100\text{mgC/L}$)

(a) DQO - Rio Grande do Norte; (b) COD - São Paulo

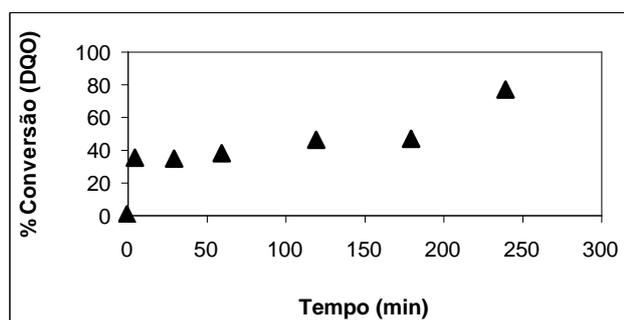


(a)

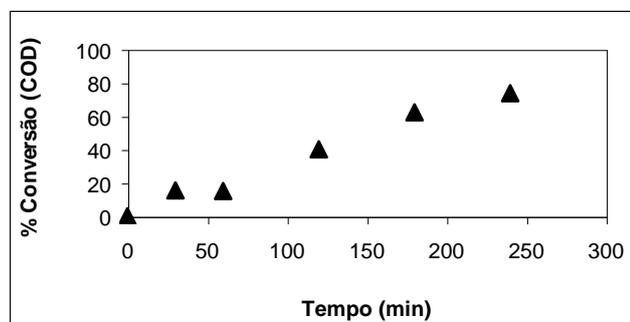


(b)

Figura 6.4 – Conversões obtidas nos experimentos da fotodegradação do fenol com radiação solar (dias limpos) no Rio Grande do Norte e São Paulo
([Fe²⁺] = 5mM; [H₂O₂] = 150mM; [Fenol] = 1000mgC/L)
(a) DQO - Rio Grande do Norte; (b) COD - São Paulo



(a)

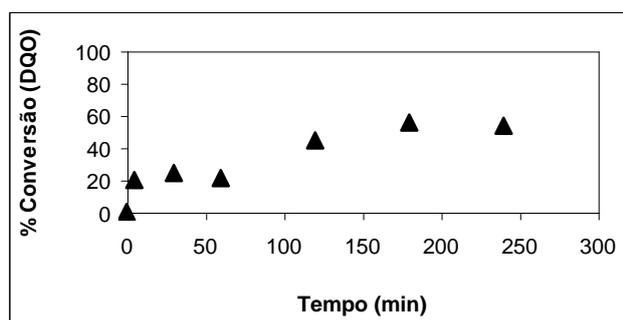


(b)

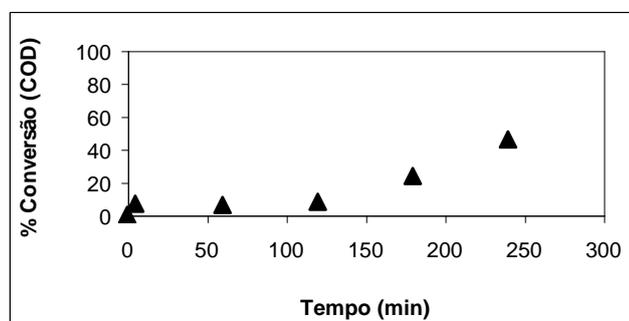
Figura 6.5 – Conversões obtidas nos experimentos da fotodegradação do fenol com radiação solar (dias limpos) no Rio Grande do Norte e São Paulo

($[\text{Fe}^{2+}] = 0,65\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 55\text{mM}$; $[\text{Fenol}] = 550\text{mgC/L}$)

(a) DQO - Rio Grande do Norte; (b) COD - São Paulo



(a)



(b)

Figura 6.6 – Conversões obtidas nos experimentos da fotodegradação do fenol com radiação solar (dias limpos) no Rio Grande do Norte e São Paulo
([Fe²⁺] = 1mM; [H₂O₂] = 100mM; [Fenol] = 1000mgC/L)
(a) DQO - Rio Grande do Norte; (b) COD - São Paulo

6.1.5. Conclusões

O reator solar do tipo filme descendente apresentou resultados acima do comportamento esperado, o que ficou evidenciado pelas comparações dos resultados dos experimentos realizados no Rio Grande do Norte e em São Paulo. É bastante interessante realçar que todos os experimentos realizados na Cidade do Natal apresentaram uma tampa de vidro comum, com uma espessura de 4mm, para vedar a superfície de coleta de radiação solar, impedindo a ocorrência de evaporação da solução, porém este atua como uma barreira para a entrada da radiação solar.

Foram observadas maiores taxas iniciais de conversão da matéria orgânica inicial nos experimentos realizados no Rio Grande do Norte, ou seja, o sistema foto-Fenton atingiu um estágio mais avançado de fotodegradação em um menor tempo de reação. Este resultado é muito interessante, pois uma das formas de viabilizar o processo foto-Fenton em aplicações industriais consiste na sua aplicação como uma etapa de pré-tratamento para um eventual processo biológico. Em outras palavras, em um menor tempo de reação, pode-se atingir níveis de toxicidade suportados pelas bactérias para permitir que elas efetuem a degradação das substâncias residuais.

6.2. Degradação Fotocatalítica da Gasolina via Processo Foto-Fenton com uso da Radiação Solar

Nesta etapa, foi realizada uma série de experimentos, de acordo com um planejamento fatorial experimental completo a dois níveis, sendo analisadas as influências de determinados parâmetros, tais como: a concentração de íons Fe^{2+} (0,5 – 1mM), a concentração de peróxido de hidrogênio (100 – 200mM), e a concentração de cloreto de sódio (200 – 2000mg/L).

A última etapa consistiu na realização da modelagem da cinética deste processo de degradação, aplicando-se a técnica de redes neurais artificiais (RNA).

6.2.1. Reagentes e Materiais

Todos os reagentes utilizados nestes ensaios experimentais foram os mesmos citados no item 5.1.1 do Capítulo 5, excetuando a gasolina comercial, que não foi usada nesta etapa. Todos os reagentes, excetuando a gasolina bruta, eram de grau analítico e não sofreram nenhum tratamento de purificação posterior.

6.2.2. Preparo do Efluente Mimetizado com a Gasolina

O procedimento de preparo do efluente mimetizado foi semelhante ao descrito no item 5.1.2 do Capítulo 5, porém, nestes experimentos em particular, um volume maior de efluente foi fotodegradado, para tanto, o preparo do efluente mimetizado foi realizado em um tanque de vidro com capacidade para 10L. Colocava-se, no mesmo, cerca de 8L de água destilada e, em seguida, adicionavam-se 800mL da gasolina, agitando-se a solução resultante durante 4 horas, com o auxílio de um agitador mecânico, em seguida, deixava-se a solução repousar por 12 horas. Após ocorrer a separação das fases, e a conseqüente acomodação dos hidrocarbonetos no interior da fase aquosa, a mesma era removida por uma válvula de descarga localizada no fundo do recipiente, sendo então filtrada, por duas vezes, com papel de filtro quantitativo, obtendo-se o efluente mimetizado com uma concentração, em termos de carbono orgânico dissolvido, de 70 – 80mgC/L.

6.2.3. Montagem Experimental

A montagem experimental, utilizada nesta série de experimentos, foi um reator solar do tipo filme descendente, com as modificações já comentadas, efetuadas e testadas no item 6.1.2, apresentada na Figura 6.1.

6.2.4. Procedimento Experimental

O procedimento experimental consistiu, primeiramente, em colocar, no tanque de mistura, cerca de 7,6L do efluente mimetizado com a gasolina. Em seguida, a bomba de recirculação era acionada, com uma vazão de 16,83L/min. O pH da solução era ajustado para 3, com a adição de H₂SO₄ concentrado. Adicionava-se uma quantidade desejada de NaCl, diluído em cerca de 100mL de água destilada. Para dar início à contagem do tempo de reação, eram adicionados 100mL de uma solução aquosa de FeSO₄.7H₂O e 200mL de uma solução aquosa de H₂O₂, este último não foi adicionado instantaneamente, sendo dosado continuamente durante as primeiras duas horas de reação, através de uma bomba peristáltica.

Os experimentos foram realizados de acordo com um planejamento experimental completo com três variáveis e dois níveis. Além disso, foram feitos experimentos na condição de ponto central do domínio experimental, o qual pode ser visto na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Níveis das variáveis em estudo

Nível Codificado	Nível Absoluto		
	[H ₂ O ₂] (mM)	[Fe ²⁺] (mM)	[NaCl] (mg/L)
-1	100	0,50	200
0	150	0,75	1.100
+1	200	1,00	2.000

Com relação aos testes preliminares, realizados na degradação do fenol, adotou-se uma pequena modificação, a qual consistiu na aplicação de um filme

plástico negro nas paredes externas do tanque de mistura, que era constituído de vidro, com o objetivo de proteger a solução da incidência de radiação solar. Com isto, a única parte do reator, com abertura para o sol, era a superfície de coleta (a placa inclinada).

Nos presentes ensaios experimentais, ao longo do tempo de reação, as amostras foram enviadas para o laboratório da USP para a quantificação dos teores de carbono orgânico dissolvido. Além disso, a temperatura da solução e a intensidade da radiação solar foram monitoradas, esta última através da estação de estudos climatológicos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) na Cidade do Natal/RN, localizada a 1km do local de realização dos experimentos de fotodegradação. O horário de início da realização dos experimentos foi sempre próximo das 11:00 da manhã. O tempo total de reação (exposição ao Sol) foi de 4,5h.

6.2.5. Resultados e Discussão

Todos os experimentos foram realizados em condições similares de radiação solar, sendo os ensaios procedidos em dias de céu limpo (com poucas de nuvens), com a finalidade de impedir que o rendimento do processo foto-Fenton fosse limitado por uma determinada insuficiência, ou variação, da intensidade de fótons.

A temperatura do sistema não foi controlada, variando conforme o tempo de acúmulo da radiação solar, mas apresentando uma faixa média de variação entre 45 e 60°C. Este fato foi proposital, pois se desejou observar o comportamento do sistema frente a uma possível condição real de operação, em que a presença de um mecanismo para a efetuação do controle da temperatura aumentaria o custo do processo.

Os valores experimentais dos teores de carbono orgânico dissolvido, obtidos nos experimentos do planejamento experimental da Tabela 6.2, estão apresentados na Tabela 6.3

Tabela 6.3 – Valores experimentais de COD na degradação da gasolina isenta de etanol

Condição Experimental			Tempo de reação (min)						
			0	5	30	60	120	180	270
[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	[NaCl] (mg/L)	COD (mgC/L)						
1	200	200	77,4	54,7	24,2	19,1	13,3	15,6	6,9
0,75	150	1100	72,4	49,1	32,5	24,4	21,1	19,6	13,2
1	100	2000	83,8	84,1	69,5	43,8	35,6	32,6	16,8
0,75	150	1100	78,1	79,7	70	52,2	28,5	24,4	25,4
0,5	200	200	81,1	81,1	58,9	38	21,7	16	16,3
1	100	200	78,5	59,6	33,8	20,6	13,2	12,8	14
1	200	2000	81,9	82,6	72,2	42,4	33,2	24,1	17
0,5	100	2000	78,4	81,5	50,3	40,9	29,6	24,4	26,2
0,5	200	2000	79,3	81,1	57,9	35,5	19,9	16,4	15,4
0,5	100	200	79,4	80,8	50,2	29,2	18,7	15,9	11,1
0,75	150	1100	78,3	80	43,5	33,9	18,3	16,9	18,9

6.2.5.1. Influência da Concentração de Fe²⁺

O comportamento da influência dos íons Fe²⁺, sobre o processo foto-Fenton, na degradação da gasolina com uso da luz solar, foi similar àquele obtido nos experimentos com uma fonte artificial de radiação (Capítulo 5). Observou-se que, preservando as concentrações de H₂O₂ e de NaCl, os experimentos realizados no nível máximo de Fe²⁺ apresentaram taxas iniciais de degradação significativamente maiores do que aqueles realizados no seu nível mínimo. A Figura 6.7 é representativa deste fenômeno.

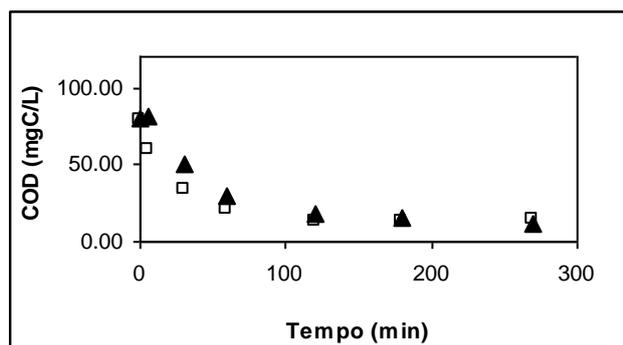


Figura 6.7 – Influência da $[Fe^{2+}]$ na degradação da gasolina
 ($[H_2O_2] = 100mM$; $[NaCl] = 200mg/L$)
 □ $[Fe^{2+}] = 1,0mM$; ▲ $[Fe^{2+}] = 0,5mM$

6.2.5.2. Influência da Concentração de H_2O_2

A concentração de H_2O_2 , para a região de domínio experimental escolhida, também se comportou como o apresentado nos experimentos com uma fonte artificial de radiação UV. O seu aumento não correspondeu a um acréscimo na taxa inicial de degradação, de modo relevante, observando-se um comportamento muito próximo para os experimentos realizados tanto nos níveis máximos, quanto nos níveis mínimos desta variável, mantendo-se constante as demais variáveis, apesar de obter rendimentos globais de degradação ligeiramente superiores no seu nível máximo, como pode ser observado na Figura 6.8.

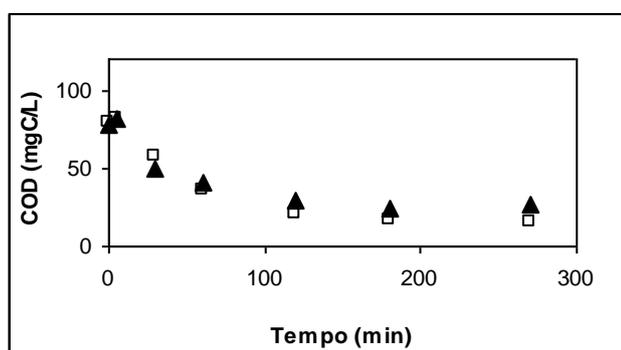


Figura 6.8 – Influência da $[H_2O_2]$ na degradação da gasolina
 ($[Fe^{2+}] = 0,5mM$; $[NaCl] = 2000mg/L$)
 □ $[H_2O_2] = 200mM$; ▲ $[H_2O_2] = 100mM$

6.2.5.3. Influência da Concentração de NaCl

A ação inibidora da concentração de NaCl, mais precisamente dos ânions Cl^- , já foi comprovada no capítulo anterior, sendo discutida a formação de complexos das espécies Fe^{3+} , os quais são estáveis do ponto de vista fotoquímico, impedindo assim a ocorrência da redução fotocatalítica para o estado de oxidação Fe^{2+} . Como o observado em estudo anterior, na degradação da gasolina, com uso de uma fonte artificial de fótons, o efeito da $[\text{NaCl}]$ foi o mais forte com relação àqueles apresentados pelas demais variáveis, as quais quando operadas nos seus níveis extremos apresentaram pequenas diferenças quanto à taxa inicial ou quanto ao rendimento global de degradação. No caso da variável $[\text{NaCl}]$, o seu efeito fica muito claro quando dois experimentos, realizados nas condições extremas desta variável e com as demais variáveis em níveis fixos, são comparados. Pôde-se observar uma considerável diferença entre os perfis do COD em função do tempo (Figura 6.9).

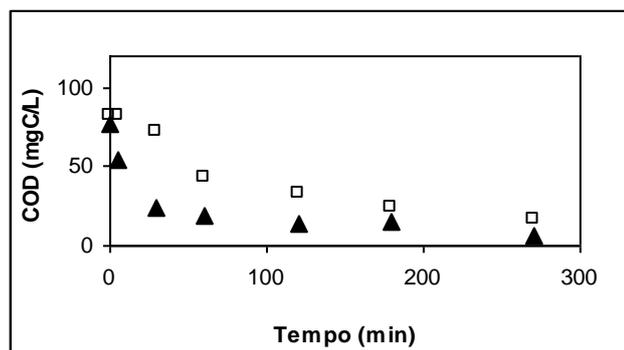


Figura 6.9 – Influência da $[\text{NaCl}]$ na degradação da gasolina

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

□ $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$; ▲ $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$

6.2.5.4. Influência da Radiação

De maneira geral, os ensaios experimentais da fotodegradação da gasolina, com uso da radiação solar, realizados em condição de pH igual a 3 e nas mesmas concentrações de íons Fe^{2+} , de H_2O_2 e de NaCl, apresentaram resultados muito próximos daqueles obtidos com o uso de uma fonte artificial de radiação (lâmpada UV), comentados no Capítulo 5. Foram obtidos perfis de concentração muito

próximos, em termos do teor de carbono orgânico dissolvido, em função do tempo de reação, como pode ser verificado nas Figuras 6.10 – 6.17.

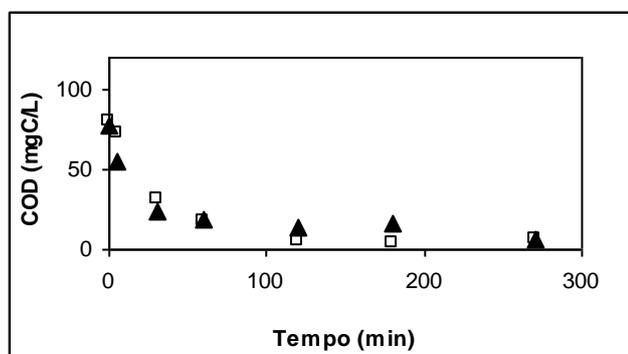


Figura 6.10 – Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina

($[\text{Fe}^{2+}] = 1,0\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)

□ Fonte artificial de radiação UV; ▲ Radiação solar

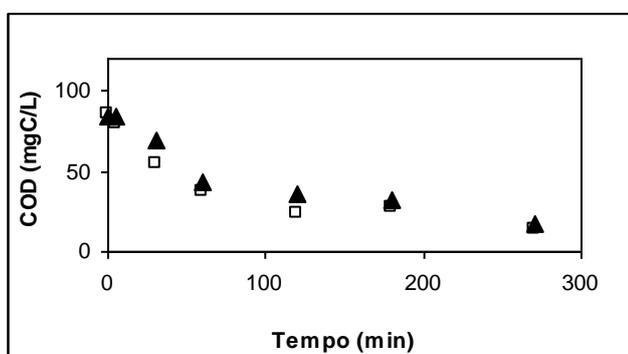


Figura 6.11 – Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina

($[\text{Fe}^{2+}] = 1,0\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)

□ Fonte artificial de radiação UV; ▲ Radiação solar

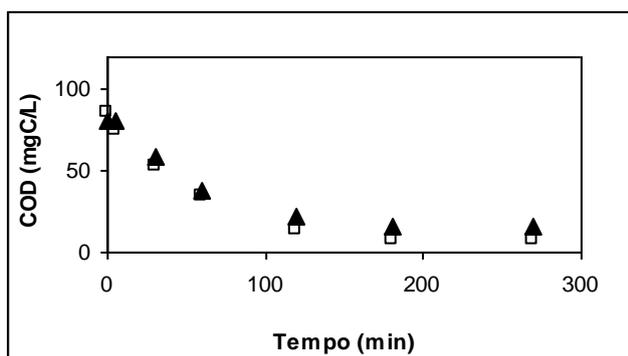


Figura 6.12 – Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina

($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)

□ Fonte artificial de radiação UV; ▲ Radiação solar

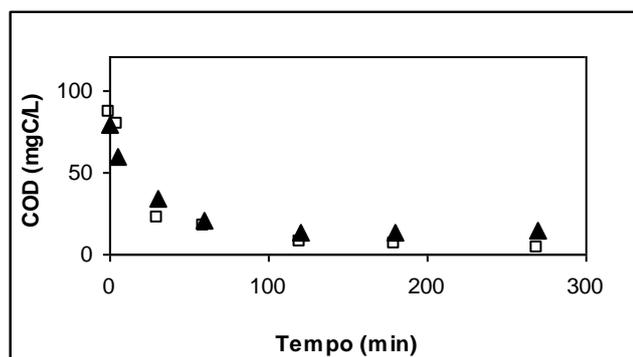


Figura 6.13 – Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina

($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)

□ Fonte artificial de radiação UV; ▲ Radiação solar

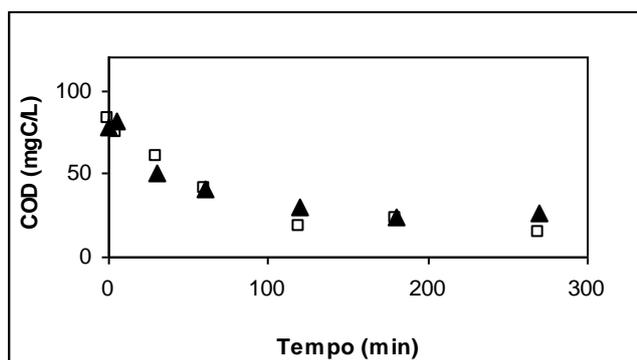


Figura 6.14 – Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina

($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)

□ Fonte artificial de radiação UV; ▲ Radiação solar

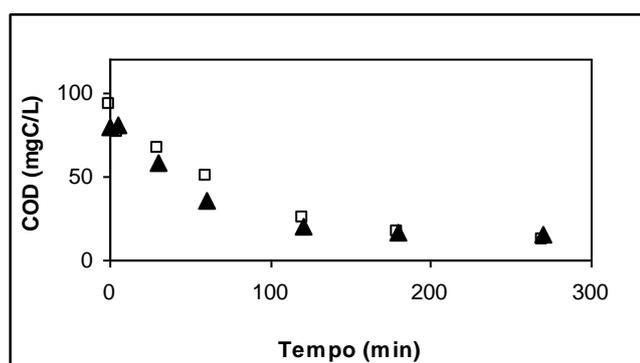


Figura 6.15 – Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina

($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 2000\text{mg/L}$)

□ Fonte artificial de radiação UV; ▲ Radiação solar

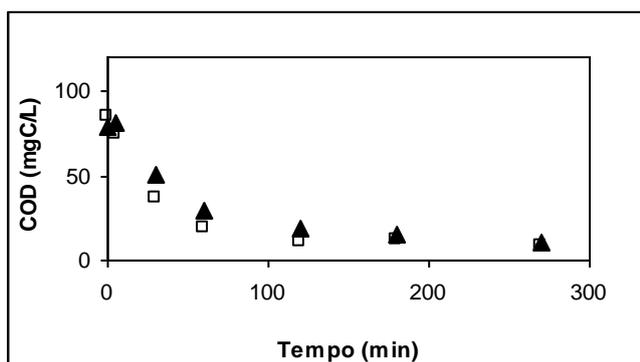


Figura 6.16 – Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina

($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 200\text{mg/L}$)

□ Fonte artificial de radiação UV; ▲ Radiação solar

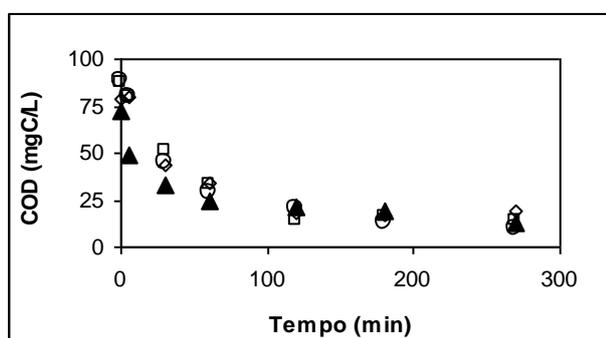


Figura 6.17 – Comparação entre os sistemas com radiação solar e fonte artificial de radiação UV na degradação da gasolina

($[\text{Fe}^{2+}] = 0,75\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150\text{mM}$; $[\text{NaCl}] = 1100\text{mg/L}$)

□ Ponto central 1 (fonte artificial de radiação); ○ Ponto central 2 (fonte artificial de radiação); ▲ Ponto central 1 (radiação solar); ◇ Ponto central 2 (radiação solar)

Observou-se que as percentagens finais de degradação foram sempre maiores, embora com uma pequena diferença, naqueles experimentos realizados na presença de uma fonte artificial de fótons, o que já era esperado, pois neste caso há uma maior disponibilidade de radiação UV incidente na solução quando comparada com aquela proveniente da radiação solar que atinge a superfície terrestre. A Tabela 6.4 apresenta os dados de radiação solar obtidos pelo INPE. Os dados correspondem à energia UV acumulada (E_{UV}), correspondente a quatro comprimentos de onda (305, 320, 340 e 380nm) representantes da região UV, incidente sobre a área total irradiada do reator ($A_{coletora}$) até o tempo de retirada de cada amostra, conforme a Equação 6.3.

$$E_{UV,n} = \sum_{n=1}^n (t_n - t_{n-1}) \times I_{UV,n} \times A_{coletora} \quad (6.3)$$

Em que $(t_n - t_{n-1})$ é o intervalo de tempo entre as “n” medidas da irradiância solar (I_{UV}) na região do UV nos quatro comprimentos de onda monitorados.

Tabela 6.4 – Dados da radiação solar acumulada durante a realização dos experimentos (305, 320, 340 e 380nm)

Condição experimental			Tempo de reação (min)						
			0	5	30	60	120	180	270
[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	[NaCl] (mg/L)	Energia acumulada (J)						
1	200	200	0	6	36	76	145	227	295
0,75	150	1100	0	1	12	35	98	182	293
1	100	2000	0	3	24	55	132	224	346
0,75	150	1100	0	4	27	61	147	245	373
0,5	200	200	0	4	26	59	142	235	356
1	100	200	0	5	33	73	168	264	372
1	200	2000	0	4	24	55	136	226	349
0,5	100	2000	0	4	27	62	146	240	373
0,5	200	2000	0	2	12	29	68	139	275
0,5	100	200	0	4	29	65	161	269	408
0,75	150	1100	0	6	32	74	189	301	439

6.2.6. Modelagem do Processo de Fotodegradação da Gasolina isenta de Etanol (com uso da Radiação Solar) via Aplicação da Técnica de Redes Neurais Artificiais

Analogamente ao procedido no capítulo anterior (item 5.4 do Capítulo 5), os resultados dos ensaios experimentais da fotodegradação da gasolina, com uso da luz solar, formaram um banco de dados para o treinamento e o teste de validação de um modelo baseado no algoritmo de redes neurais artificiais.

A camada de entrada foi testada primeiramente com um número de 6 (seis) neurônios, correspondentes às variáveis de entrada: tempo de reação “ t ”, COD inicial (COD_0), concentração inicial de íons ferrosos [Fe^{2+}], concentração inicial de peróxido de hidrogênio [H_2O_2], concentração de cloreto de sódio [$NaCl$], e bias. Em seguida, a rede foi testada com o acréscimo de 1 (um) neurônio nesta camada, correspondente a inclusão de uma nova variável de entrada: a radiação UV acumulada (E_{UV}). A camada de saída apresentou apenas 1 (um) neurônio, correspondente à variável de saída COD medido em um tempo “ t ” (COD_t).

Para a determinação de um número de neurônios satisfatórios na camada oculta, foram realizadas várias simulações, variando-se o número de neurônios desta camada, observando-se o número de iterações e o fator de correlação entre as medidas de COD medidas experimentalmente (COD_{EXP}) e aquelas previstas pelo modelo de redes neurais (COD_{CALC}), primeiramente desconsiderando a radiação acumulada e depois introduzindo esta nova variável de entrada. Esta análise foi realizada tanto para o conjunto de dados de aprendizado, como para o conjunto de dados de teste. Os resultados desta análise estão demonstrados nas Tabelas 6.5 e 6.6.

Tabela 6.5 – Comportamento da rede neural em função do número de neurônios da camada oculta sem considerar a radiação acumulada como variável de entrada

Nº de neurônios da camada oculta	Nº de Iterações	Número de pesos associados à camada oculta		Coeficiente de Correlação	
		Entrada – Oculta	Oculto – Saída	Conjunto de Aprendizado	Conjunto de Teste
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

Tabela 6.6 – Comportamento da rede neural em função do número de neurônios da camada oculta considerando a radiação acumulada como variável de entrada

Nº de neurônios da camada oculta	Nº de Iterações	Número de pesos associados à camada oculta		Coeficiente de correlação	
		Entrada – Oculta	Oculto – Saída	Conjunto de Aprendizado	Conjunto de Teste
2	1000	14	3	0.9591	0.9777
2	5000	14	3	0.9596	0.9821
3	1000	21	4	0.9685	0.9816
3	5000	21	4	0.9744	0.9738
4	1000	28	5	0.9694	0.9677
4	5000	28	5	0.9764	0.964
5	1000	35	6	0.9714	0.9694
5	5000	35	6	0.98	0.9407

Observando os coeficientes de correlação para o conjunto de aprendizado, nas duas tabelas acima, nota-se que a introdução da variável radiação acumulada, no modelo de rede neural, levou a uma melhora nos resultados. Este fato evidencia a importância de considerar as variações de incidência da radiação solar nos diferentes dias da realização dos ensaios experimentais. Ainda com relação aos resultados obtidos nestas análises, pôde-se concluir que, fixando a camada oculta com 5 neurônios, foram obtidos os melhores ajustes, porém acarretando em um modelo empírico de 36 parâmetros (sem considerar a radiação solar acumulada) e de 41 parâmetros (introduzindo a variável: radiação acumulada) a serem determinados, fato

que implica em uma maior quantidade de cálculos computacionais e um maior tempo de processamento, além de possibilitar problemas de “overfitting”.

Entretanto, observa-se que, fixando a camada oculta com 2 (dois) neurônios, também são obtidos bons resultados, porém com um modelo muito mais simples, contendo apenas 15 parâmetros (sem considerar a radiação acumulada) e 17 parâmetros (levando em consideração a radiação acumulada). As Figuras 6.18 e 6.19 mostram as boas convergências obtidas entre os valores experimentais (COD_{EXP}) e os calculados (COD_{CALC}), previstos pelo modelo, tanto para o conjunto de treinamento como para o conjunto de teste, usando-se 2 neurônios na camada oculta, com 5000 iterações e considerando a radiação acumulada como variável de entrada.

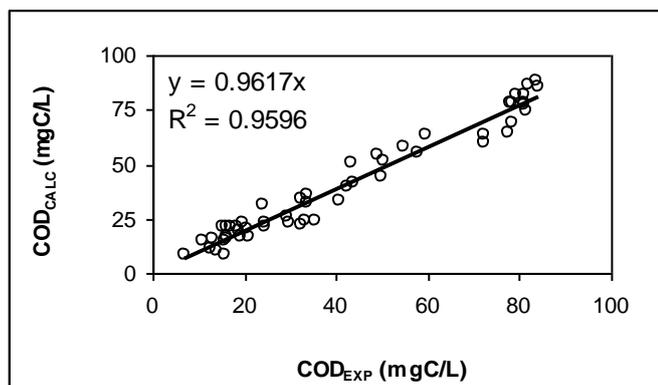


Figura 6.18 – COD_{EXP} versus COD_{CALC} para o conjunto de dados de treinamento usando 2 neurônios, com 5000 iterações e a variável radiação acumulada.

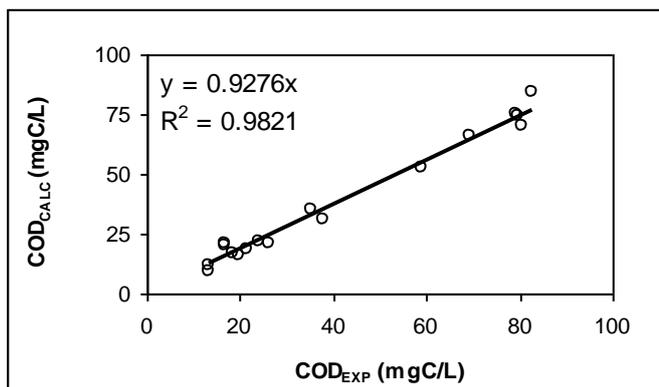


Figura 6.19 – COD_{EXP} versus COD_{CALC} para o conjunto de dados de teste usando 2 neurônios, com 5000 iterações e a variável radiação acumulada.

Desconsiderando a variável radiação acumulada, a relação entre os valores experimentais (COD_{EXP}) e os calculados (COD_{CALC}), previstos pelo modelo de rede neural, admitindo-se 2 (dois) neurônios na camada oculta e com 5000 iterações, também apresentaram boas convergências, tanto para o conjunto de treinamento como para o de teste, como pode ser observado nas Figuras 6.20 e 6.21.

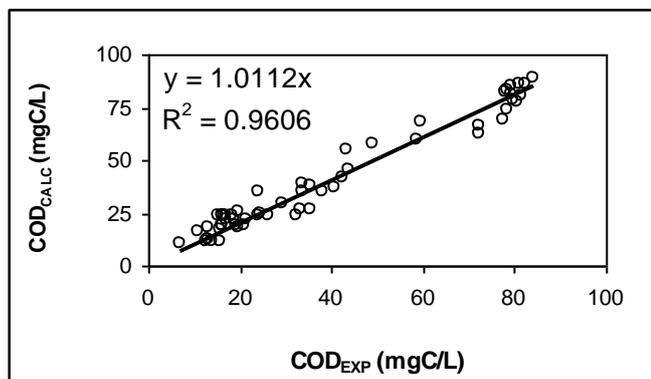


Figura 6.20 – COD_{EXP} versus COD_{CALC} para o conjunto de dados de treinamento usando 2 neurônios e com 5000 iterações (desconsiderando a variável radiação acumulada).

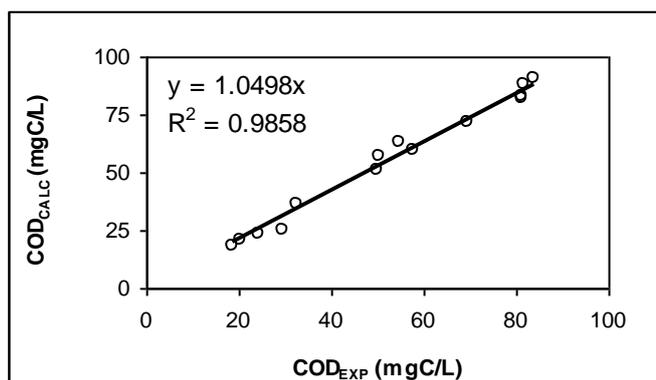


Figura 6.21 – COD_{EXP} versus COD_{CALC} para o conjunto de dados de teste usando 2 neurônios e com 5000 iterações (desconsiderando a variável radiação acumulada)

Os valores dos parâmetros (pesos) otimizados, para o modelo de Rede Neural Artificial com 2 neurônios na camada oculta e com 5000 iterações, obtidos com o conjunto de treinamento, estão apresentados nas Tabelas 6.7 e 6.8, levando em consideração a radiação acumulada ou não.

Tabela 6.7 – Valores dos parâmetros (pesos) otimizados dos dados de treinamento sem considerar a radiação acumulada

Variável de Entrada	Entrada – Oculta		Oculta – Saída
	1º neurônio	2º neurônio	
Tempo	10,461	-0,00886	1º neurônio
COD ₀	-1,3143	2,9541	-10,641
[H ₂ O ₂]	0,020531	-0,60901	2º neurônio
[Fe ⁺²]	0,010835	0,19585	9,1801
[NaCl]	0,008058	4,8963	Bias
Bias	0,51706	0,87187	0,4729

Tabela 6.8 – Valores dos parâmetros (pesos) otimizados dos dados de treinamento considerando a radiação acumulada

Variável de Entrada	Entrada – Oculta		Oculta – Saída
	1º neurônio	2º neurônio	
Tempo	10.145	-0.110	1º neurônio
COD ₀	-1.123	2.912	-9.6235
[H ₂ O ₂]	-0.085	-0.572	2º neurônio
[Fe ²⁺]	-0.076	-0.087	8.0454
[NaCl]	-0.014	4.740	Bias
Radiação acumulada	0.517	0.872	0.4729
Bias	10.145	-0.110	

As convergências obtidas entre os valores experimentais (COD_{EXP}) e calculados (COD_{CALC}), considerando a variável radiação acumulada ou não, estão demonstradas nas Figuras 6.22 – 6.30, em que foram considerados dois neurônios na camada oculta e um número de 5000 iterações.

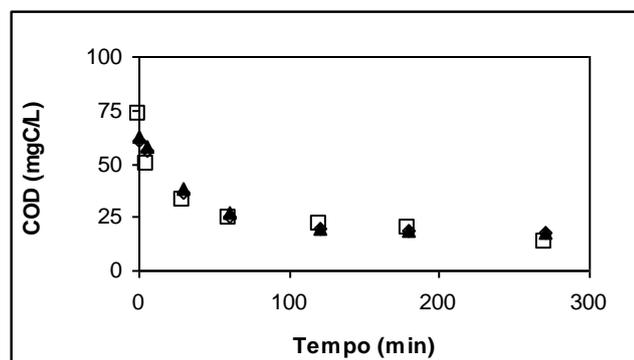


Figura 6.22 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ([Fe²⁺] = 0,75mM; [H₂O₂] = 150mM; [NaCl] = 1100mg/L)
 □ COD_{EXP}; ▲ COD_{CALC} (com radiação acumulada);
 ◇ COD_{CALC} (sem radiação acumulada)

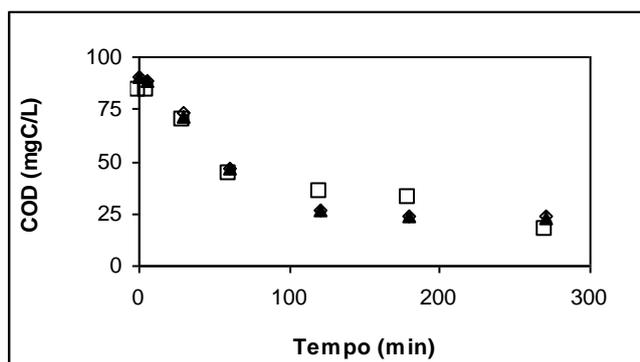


Figura 6.23 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ([Fe²⁺] = 1mM; [H₂O₂] = 100mM; [NaCl] = 2000mg/L)

□ COD_{EXP}; ▲ COD_{CALC} (com radiação acumulada);
 ◇ COD_{CALC} (sem radiação acumulada)

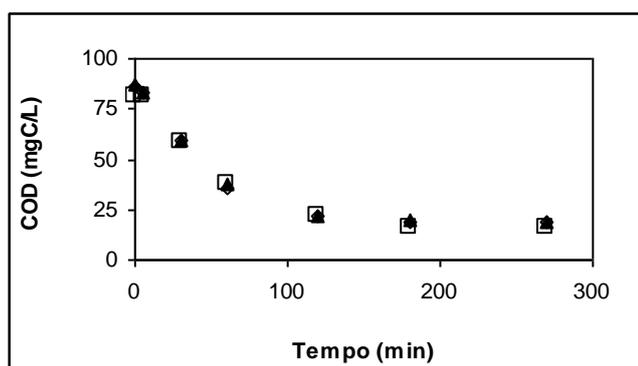


Figura 6.24 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ([Fe²⁺] = 0,5mM; [H₂O₂] = 200mM; [NaCl] = 200mg/L)

□ COD_{EXP}; ▲ COD_{CALC} (com radiação acumulada);
 ◇ COD_{CALC} (sem radiação acumulada)

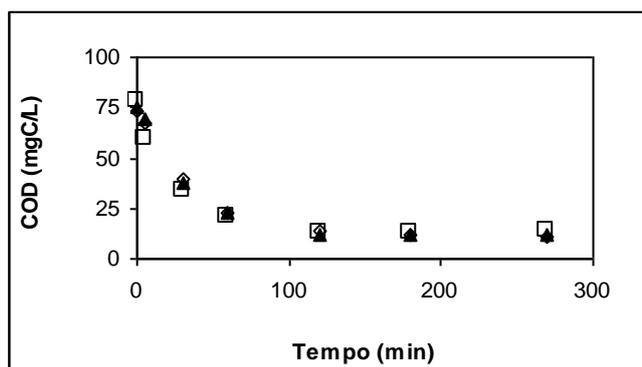


Figura 6.25 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ([Fe²⁺] = 1mM; [H₂O₂] = 100mM; [NaCl] = 200mg/L)

□ COD_{EXP}; ▲ COD_{CALC} (com radiação acumulada);
 ◇ COD_{CALC} (sem radiação acumulada)

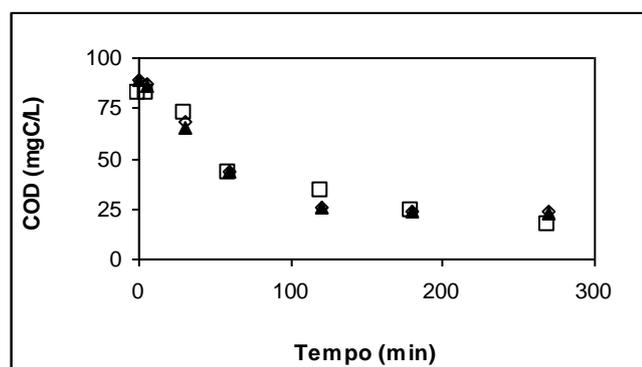


Figura 6.26 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ([Fe²⁺] = 1mM; [H₂O₂] = 200mM; [NaCl] = 2000mg/L)

□ COD_{EXP}; ▲ COD_{CALC} (com radiação acumulada);
 ◇ COD_{CALC} (sem radiação acumulada)

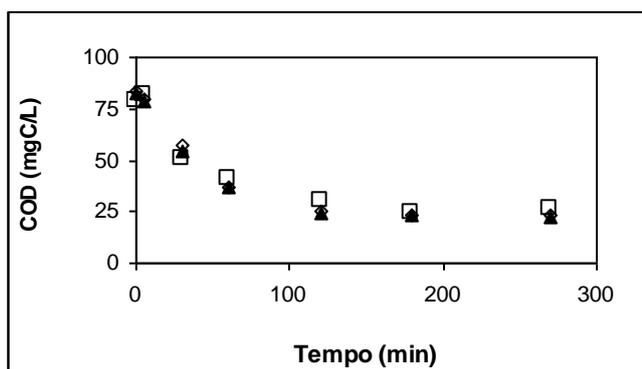


Figura 6.27 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ([Fe²⁺] = 0,5mM; [H₂O₂] = 100mM; [NaCl] = 2000mg/L)

□ COD_{EXP}; ▲ COD_{CALC} (com radiação acumulada);
 ◇ COD_{CALC} (sem radiação acumulada)

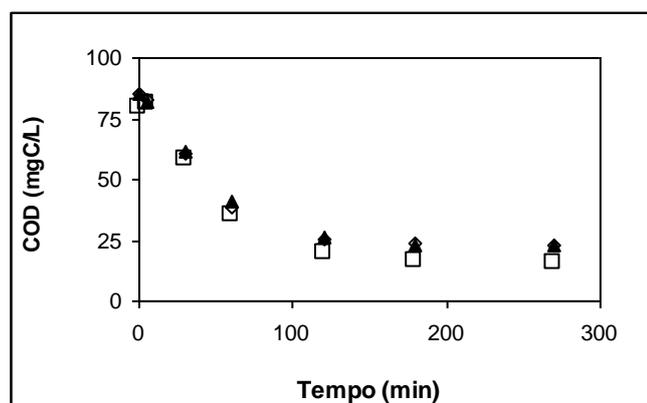


Figura 6.28 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ([Fe²⁺] = 0,5mM; [H₂O₂] = 200mM; [NaCl] = 2000mg/L)

□ COD_{EXP}; ▲ COD_{CALC} (com radiação acumulada);
 ◇ COD_{CALC} (sem radiação acumulada)

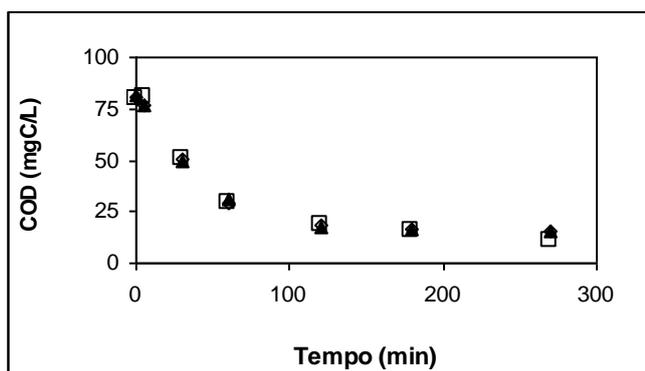


Figura 6.29 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ([Fe²⁺] = 0,5mM; [H₂O₂] = 100mM; [NaCl] = 200mg/L)

□ COD_{EXP}; ▲ COD_{CALC} (com radiação acumulada);
 ◇ COD_{CALC} (sem radiação acumulada)

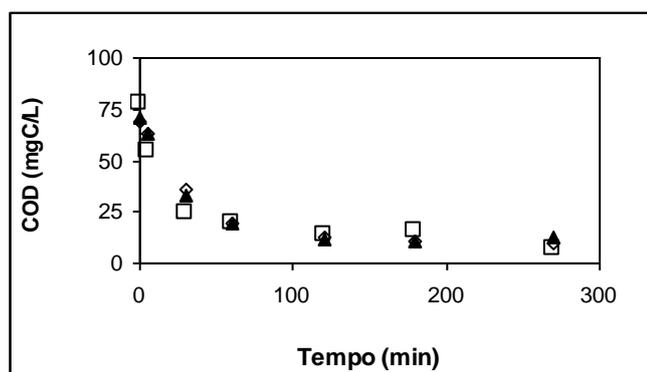


Figura 6.30 – Comparação entre COD_{EXP} e COD_{CALC}
 ([Fe²⁺] = 1,0mM; [H₂O₂] = 200mM; [NaCl] = 200mg/L)

□ COD_{EXP}; ▲ COD_{CALC} (com radiação acumulada);
 ◇ COD_{CALC} (sem radiação acumulada)

6.2.7. Conclusões

Estes ensaios experimentais forneceram resultados que permitiram confirmar a inibição do processo foto-Fenton pela presença de ânions Cl^- , fato já observado e comentado no Capítulo 5. Nenhum caso de completa mineralização foi observado, uma vez que todas as condições experimentais realizadas contavam com a presença de NaCl, em maior ou menor quantidade.

Este fenômeno é bastante interessante, pois alguns efluentes, contendo substâncias orgânicas tóxicas, apresentam uma razoável quantidade de sais, geralmente na forma de cloretos, carbonatos e bicarbonatos. Um efluente real, e representativo deste caso, consiste na água gerada no momento da extração de petróleo, a qual apresenta uma concentração em torno de 1600mg/L de NaCl.

Os resultados experimentais mostraram que, para todas as condições experimentais operadas (domínio experimental), mais de 60% da matéria orgânica inicial foi mineralizada nas primeiras três horas de reação, apesar da inibição causada pela presença de cloretos. Além disso, após 4,5 horas de exposição à radiação solar (tempo total de reação), considerando todas as condições experimentais aplicadas, as mineralizações mínima e máxima obtidas, foram 66% e 91%, respectivamente. Estas informações são muito valiosas, pois se deseja utilizar o processo Foto-Fenton, com uso da radiação solar, como uma etapa de pré-tratamento, mais especificamente, objetiva-se alcançar níveis de toxicidade tão baixos quanto o necessário, para viabilizar a aplicação de um tratamento biológico na sua saída.

A implementação de um algoritmo de redes neurais artificiais visando uma representação adequada do processo de fotodegradação da gasolina, em termos da remoção do teor de carbono orgânico dissolvido, apresentou um resultado satisfatório. Foram aprovadas duas configurações de rede neural, uma apresentando a radiação acumulada como variável de entrada e uma outra desconsiderando a mesma. Observou-se que, para ambos os casos, foram obtidos bons ajustes entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo.

7. ESTUDO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM USO DA RADIAÇÃO SOLAR NO TRATAMENTO DAS ÁGUAS PRODUZIDAS NOS CAMPOS DE PETRÓLEO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE - APLICAÇÃO EM UM CASO REAL

Nos capítulos anteriores, foram realizados exaustivos testes e estudos do comportamento do processo foto-Fenton e das variáveis que podem vir a interferir na sua cinética, através da realização de vários ensaios experimentais de degradação de diferentes efluentes mimetizados (soluções aquosas, preparadas em laboratório), contendo diferentes famílias de hidrocarbonetos, tais como: fenol e gasolina com e sem etanol.

No presente capítulo, foi estudada a aplicação deste processo para o tratamento de um efluente real, as águas produzidas em campos de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte. Atualmente são gerados cerca de 60.000m³/dia deste efluente e a estimativa é que a produção de petróleo seja aumentada em um prazo muito curto de tempo, ocasionando uma duplicação da vazão do efluente para 120.000m³/dia.

Uma vez que o Estado do Rio Grande do Norte se encontra na Região Nordeste do Brasil e muito próximo da linha do Equador, este é banhado por uma significativa intensidade de radiação solar e apresenta curtos períodos de chuvas. Por causa deste fato, qualquer aproveitamento desta energia natural é bem interessante.

Foi realizado um estudo da fotodegradação das águas produzidas em campos de petróleo utilizando o reator solar do tipo filme descendente. Analogamente ao apresentado no Capítulo 6, os experimentos, aqui apresentados, foram realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Natal/RN), com o objetivo de operar com o grau de intensidade de radiação solar do próprio local em que se deseja aplicar o processo. Além disso, este efluente é bastante instável quanto às suas propriedades físicas e químicas, fato que justifica a realização do estudo da sua fotodegradação no local de sua origem.

7.1. O Petróleo

O petróleo geralmente é encontrado em locais que apresentam uma grande quantidade de rochas sedimentares. Estas rochas são permeáveis e porosas, facilitando o acúmulo e o escoamento do petróleo. Estes locais são conhecidos por “bacias sedimentares” (Figura 7.1).

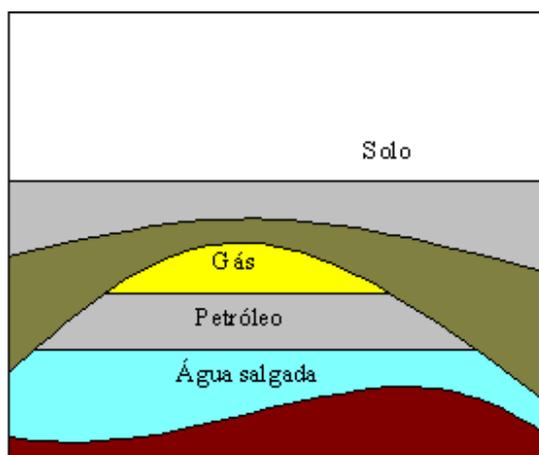


Figura 7.1 – Reservatório natural de petróleo (bacia de rochas sedimentares)

A existência das bacias sedimentares explica como o petróleo pode ser encontrado apenas em determinados lugares, porém não esclarece a forma pela qual ele migra para estes locais, acumulando-se em grande quantidade. Uma das teorias mais importantes na formação dos campos de petróleo, e que pode explicar este fato, consiste no chamado efeito da “acomodação” (Peake e Hodgson, 1966), o qual demonstra como os hidrocarbonetos parafínicos, com baixíssima solubilidade em água (McAuliffe, 1966 e Peake e Hodgson, 1967) e um dos principais constituintes do petróleo, podem migrar no subsolo e acumular-se em uma determinada região. Este fenômeno consiste na formação de sistemas estáveis, porém, soluções não verdadeiras, as quais podem acomodar uma quantidade de hidrocarbonetos muito superior ao valor da sua solubilidade, podendo ser influenciado por diversos fatores, tais como: a presença de um outro hidrocarboneto e o tempo de acomodação.

O petróleo é composto, basicamente, por hidrocarbonetos, porém a sua composição varia bastante de acordo com o local em que é encontrado. Segundo a ASTM (American Society for Testing and Materials), o petróleo é uma mistura de

ocorrência natural, predominantemente de hidrocarbonetos, derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e/ou oxigenados. As composições, elementar e química, do petróleo podem ser observadas nas Tabelas 7.1 e 7.2, respectivamente.

Tabela 7.1 – Composição elementar do petróleo

Elemento	Percentagem
Carbono	83 – 87%
Hidrogênio	11 – 14%
Enxofre	0,06 – 8%
Nitrogênio	0,11 – 1,70%
Oxigênio	0,50%
Metais	0,30%

Tabela 7.2 – Composição do petróleo

Componentes	
	Alcanos (3 – 35%)
Hidrocarbonetos	Ciclanos (20 – 40%)
	Aromáticos (20 – 54%)
Compostos sulfurados	
Compostos nitrogenados	
Compostos oxigenados	
Resinas e asfaltenos	
Compostos metálicos	

O uso do petróleo não se restringe ao de fonte de energia, sendo largamente empregado na fabricação de polímeros, lubrificantes, fluidos térmicos e etc... Por todas estas aplicações, a necessidade do petróleo cresceu verticalmente.

7.1.1. Águas Produzidas em Campos de Petróleo

Como pode ser visto na Figura 7.1, o petróleo se encontra sobre um reservatório subterrâneo de água, localizado nas bacias sedimentares. Durante o processo de sua extração, o petróleo sai em uma mistura complexa contendo óleo, gás e uma grande quantidade de água. Além disso, quando um poço não apresenta uma pressão suficiente para expelir o petróleo naturalmente, ocorre uma injeção de água com a finalidade de forçar a saída do óleo contido nestes locais. Esta água dá origem a um efluente salino denominado: águas produzidas em campos de petróleo.

No caso particular da unidade de processamento da Petrobrás, localizada no município de Guamaré/RN, a massa líquida, contendo o óleo bruto, proveniente de poços de petróleo localizados nos Estados do Rio Grande do Norte e do Ceará, segue, primeiramente, para a estação de tratamento de óleo (ETO). Neste local, o petróleo bruto é colocado em tanques de recepção, ocorrendo uma separação das fases por gravidade, e a conseqüente remoção do óleo. O resíduo aquoso ($60.000\text{m}^3/\text{dia}$) segue para a unidade de tratamento de efluentes (ETE). Quanto ao o óleo, este ainda sofre dois tratamentos subseqüentes: uma passagem por um tanque com sistema de aquecimento (65°C) e, finalmente, um separador eletrostático. A água removida nestas duas últimas etapas é igualmente enviada para a ETE.

A estação de tratamento de efluentes apresenta, como primeira etapa, uma bacia de recepção, sendo o efluente enviado para grandes tanques decantadores (separadores água-óleo), dimensionados para receber uma concentração máxima de 1000mg/L em termos do teor de óleos e graxas (TOG). O óleo removido retorna para a ETO, enquanto o líquido decantado é bombeado para um sistema de floculação com adição de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), dimensionado para receber uma concentração máxima de 100mg/L de TOG. Em seguida, um polieletrólito é adicionado a esta solução, com o objetivo de otimizar a aglutinação dos flocos. A solução resultante segue para um tanque (tanque flotor) em que ocorrerá a flotação e a conseqüente remoção dos orgânicos da solução, resultando em um efluente com níveis inferiores a 20mg/L de TOG, o qual é enviado para a bacia de sucção das bombas do emissário submarino, que são tubulações metálicas que descarregam o efluente no mar, com uma distância de 6 - 7km da costa, podendo-se realizar o seu descarte de acordo com a legislação ambiental vigente (CONAMA 20, 2002), a qual

limita este valor em 20mg/L em teor de óleos e graxas. A caracterização deste efluente tratado pode ser observada na Tabela 7.3.

O óleo, contido nos flocos, retorna para a ETO para ocorrer o seu reaproveitamento. O esquema da ETO, juntamente com a ETE, pode ser observado na Figura 7.2.

O atual tratamento, além de não produzir um efluente que possa ser descartado em rios, por exemplo, ainda acarreta um alto custo energético ocasionado pelo uso de bombas necessárias para o transporte deste efluente até os emissários submarinos. Fato que é ainda mais agravado pela real necessidade do aumento de produção, pois é estimado que este sistema dobre sua capacidade de tratamento dos atuais 60.000m³/dia para 120.000m³/dia de efluente gerado.

Tabela 7.3 – Caracterização do efluente tratado (Fonte: Petrobrás)

Parâmetros	Resultados
NaCl (mg/L)	1.642,6
pH	7,42
TOG (mg/L)	7,4
Amônia (mg/L)	1,3
Cianetos (mg/L)	<0,2
Fenóis (mg/L)	0,11
Ferro solúvel (mg/L)	0,5
Sulfetos (mg/L)	2,4
Sulfitos (mg/L)	6,7
Benzeno	0,771

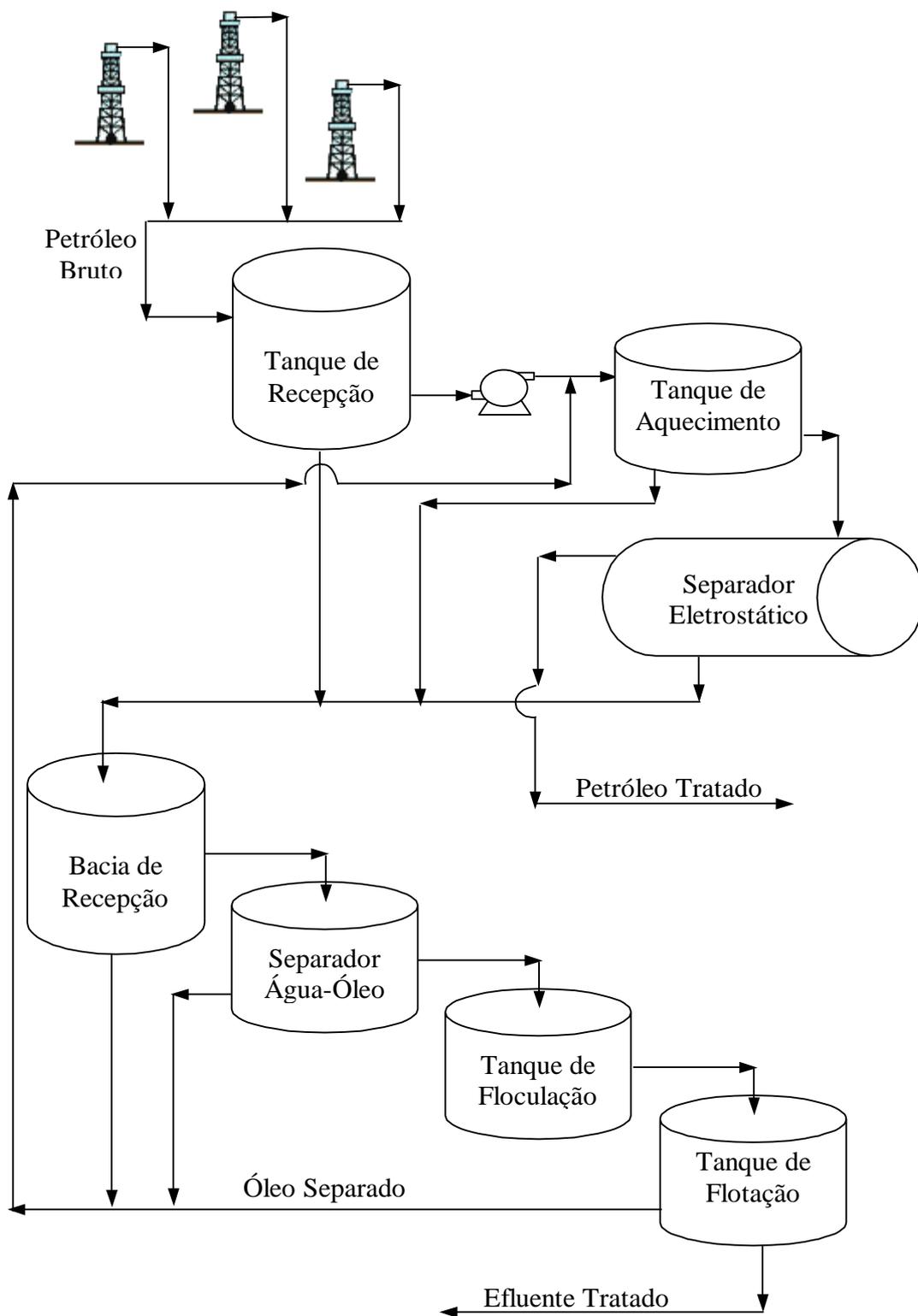


Figura 7.2 – Esquema da ETO e ETE da unidade da Petrobrás (Guamaré/RN)

7.2. Metodologia Experimental

7.2.1. Reagentes e Materiais

Além dos reagentes citados no item 3.1 do Capítulo 3, excetuando o fenol, que não foi usado nesta etapa, também foi utilizado o n-heptano (Merck), com o objetivo de realizar extrações dos compostos orgânicos contidos nas amostras para posterior análise via cromatografia gasosa (CG) e a água produzida em campos de petróleo no Estado do Rio Grande do Norte (sistema estudado).

7.2.2. Coleta da Água Produzida em Campos de Petróleo

Foram coletadas amostras, da água produzida em campos de petróleo, na unidade de estação de tratamento de efluentes (ETE), localizada no município de Guamaré/RN, pertencente a PETROBRAS S/A. Sendo retiradas amostras de dois pontos distintos do processo: do separador água-óleo (SAO), que consiste basicamente em um tanque de decantação, e do emissário, que representa o efluente com a qualidade final de tratamento.

As amostras foram coletadas em vasilhames plásticos de 20L, sendo acidificadas com 10mL de ácido sulfúrico concentrado, alcançando um pH em torno de 2-3, com o objetivo de conservar as características deste efluente.

7.2.3. Montagem Experimental

A montagem experimental consistiu em um reator solar do tipo filme descendente, o mesmo apresentado no item 6.1.2 do Capítulo 6 (Figura 6.1). Em todos os experimentos, foi usada uma tampa de vidro comum, com 4mm de espessura, para a cobertura da superfície coletora da radiação solar, evitando-se uma possível evaporação do efluente durante a fotodegradação.

7.3. Procedimento Experimental

A realização dos ensaios experimentais consistiu nas seguintes etapas: alimentação do tanque de mistura com cerca de 7,7L de água produzida, medição da temperatura da solução e o início da contagem do tempo de reação, o qual se dava simultaneamente com a ativação da bomba de recirculação, da bomba peristáltica que dosava a solução de peróxido de hidrogênio (200mL), durante as primeiras duas horas de reação, e da adição do sulfato ferroso em solução aquosa (100mL),

perfazendo um volume total de 8L. A temperatura do meio reacional foi monitorada com o uso de um termômetro digital.

Os ensaios experimentais foram realizados conforme as condições indicadas na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 – Condições experimentais

Condição experimental	[H₂O₂] (mM)	[Fe²⁺] (mM)
1*	-	-
2	200	1
3	300	1

* Reação de fotólise: Realizada na ausência de sais de ferro e peróxido de hidrogênio.

Durante o transcorrer do tempo de cada ensaio experimental (6 horas), amostras foram coletadas, com um volume de 100mL cada e colocadas em funis de separação, devidamente numerados e protegidos da radiação solar.

7.3.1. Análises Químicas

A água de petróleo apresenta um alto grau de complexidade no que diz respeito aos seus constituintes, contendo uma grande quantidade de sais, sólidos suspensos e outras matérias e/ou componentes químicos estranhos, que além de dificultar a própria ação oxidativa do sistema foto-Fenton, no caso particular dos sais, dificultam a aplicação de vários métodos analíticos. Análises do teor de carbono orgânico dissolvido (COD) e da demanda química de oxigênio (DQO) foram exaustivamente testadas para a quantificação da degradação do petróleo na água, mas sem resultar a requerida sensibilidade e reprodutibilidade. Uma das fontes de erro nas medidas de COD resultou da alta concentração de carbonatos e bicarbonatos, que conferiam um alto teor de carbonos em relação a aquele referente aos orgânicos, mascarando os resultados.

Foram procedidas análises cromatográficas, as quais foram realizadas pelo Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (GASOL), o qual é financiado pela Agência Nacional de Petróleo (ANP).

O preparo das amostras consistiu nas seguintes etapas: após adicionar 2mL de n-heptano às amostras, contidas nos funis de separação, as mesmas eram vedadas e agitadas vigorosamente durante 1min. Em seguida, deixava-se repousar por 1 hora. A fase orgânica era então removida e colocada em pequenos recipientes de vidro, com tampas de vedação e preservados em geladeira.

Estas amostras foram analisadas em um cromatógrafo gasoso (GC-17A, Shimadzu), acoplado a um auto-amostrador (AOC-20i, Shimadzu), utilizando uma coluna capilar (Petrocol-DH, 100mx0,25mm ID, Df=0,5 μ m). As vazões de alimentação do detector (N_2 e H_2) foram iguais a 30mL/min. A vazão do gás de arraste (N_2) foi de 3mL/min. A programação de temperatura da coluna seguiu as seguintes etapas: a temperatura iniciou em 35°C, mantendo-se por 15min, sendo elevada para 60°C, com uma taxa de 1°C/min, permanecendo neste valor por 20min, em seguida foi elevada para 200°C, com uma taxa de 2°C/min e imediatamente elevada para 250°C a uma taxa de 10°C/min. As temperaturas do injetor e do detector (FID) foram iguais a 300°C.

7.4. Resultados e Discussão

7.4.1. Alterações Físico-Químicas

De maneira geral, em todos os experimentos, foi possível observar, qualitativa e visualmente, a mudança no aspecto do efluente tratado quanto a sua turbidez e coloração. Observou-se que a solução, inicialmente turva e levemente amarelada, transforma-se em uma solução incolor e com uma turbidez bem mais baixa ao final do tempo de reação. Este fato se constitui em um ponto positivo a favor da aplicação do processo foto-Fenton na degradação da água produzida em campos de petróleo, pois a coloração da água, apesar de ser mais relevante esteticamente, constitui-se em uma importante propriedade físico-química a ser considerada. O fenômeno da descoloração pôde ser mais facilmente observado após o preparo das amostras para as análises cromatográficas, ou seja, depois do processo de extração com o n-heptano, em que o teor de orgânicos resultava consideravelmente mais concentrado. Foi possível acompanhar a descoloração gradual com o decorrer do tempo de reação, conforme a Figura 7.3.

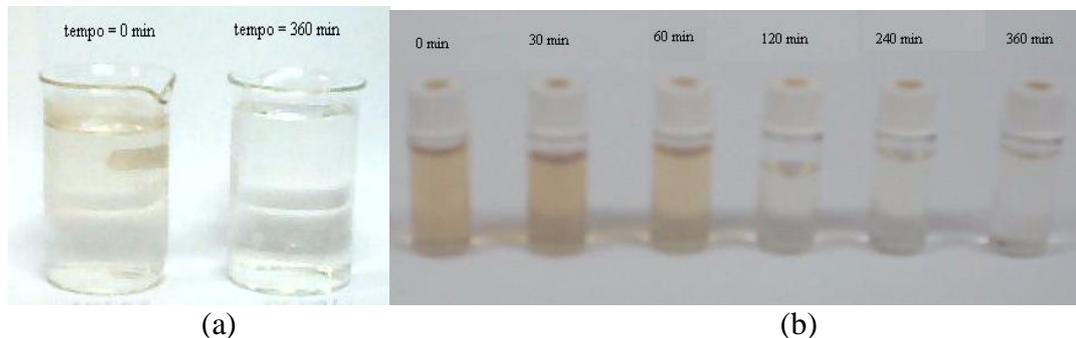


Figura 7.3 – Aspectos inicial e final do tratamento, via processo foto-Fenton, da água produzida em campos de petróleo (a) e das amostras extraídas com n-heptano durante um experimento (b)

7.4.2. Análises Cromatográficas

Os resultados numéricos, apresentados neste trabalho, foram baseados na estimativa do teor de orgânicos, estimado a partir das áreas dos picos obtidos nos cromatogramas, admitindo-se que a resposta do detector FID é diretamente proporcional ao número de carbonos dos compostos orgânicos presentes na amostra. Estes valores experimentais podem ser observados na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 – Resultados experimentais analisados via cromatografia gasosa para a fotodegradação das águas produzidas em campos de petróleo (amostras retiradas do separador água-óleo).

Condições Experimentais		Tempo de reação (min)						
		0	5	30	60	120	240	360
[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	Teor de orgânicos (mg/L)						
-	-	3,1	-	30,8	-	-	-	98,8
1	200	31,9	14,4	27,3	81,9	18,2	5,8	17,7
1	300	46,1	12,9	10,6	1,9	-	26,3	46,1
1*	300*	51,9	-	44,7	14,6	12,2	46,1	45,9

* Amostra proveniente do emissário.

O experimento realizado sem a adição dos reagentes de Fenton, teve por finalidade observar a ocorrência, ou não, de uma possível transformação química, somente por ação da radiação solar (fotólise). Entretanto, o mesmo revelou um outro importante efeito: o efeito térmico, que consistiu na dissolução de orgânicos, presentes na fase não dissolvida, com o acréscimo gradual da temperatura, atingindo um valor máximo de 51,8°C. Este fenômeno pode ser observado na Figura 7.4.

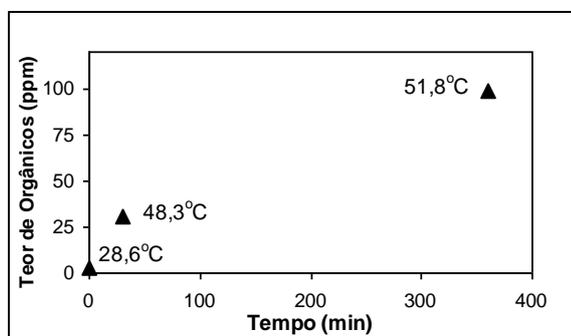


Figura 7.4 – Experimento realizado sem adição de íons Fe²⁺ e H₂O₂ (Reação de fotólise)

Ensaio experimentos anteriores, realizados com a ação exclusiva da radiação UV na fotodegradação do fenol e da gasolina (com e sem etanol), em solução aquosa, comprovaram que a fotólise não gera uma degradação significativa.

Os experimentos realizados na presença de radiação solar e dos reagentes de Fenton (sistema foto-Fenton) revelaram uma competição de dois efeitos durante o processo. Se por um lado, o aquecimento do efluente pela radiação solar (efeito térmico), favorece a dissolução dos compostos orgânicos em suspensão, aumentando o teor de hidrocarbonetos nas amostras, por outro lado, o desejado efeito de degradação fotoquímica, provocado pelo processo foto-Fenton, tende a reduzir a carga orgânica, como foi constatado nos ensaios experimentais. A Figura 7.5 apresenta este fenômeno de maneira bastante interessante. Neste experimento ocorreu uma parada accidental, entre 30 e 60 minutos de reação, da bomba peristáltica que adicionava o H_2O_2 , sendo possível observar um aumento no teor de orgânicos presentes em solução neste período. O volume restante da solução de peróxido de hidrogênio foi dosado em duas partes iguais em 150min e 180min de reação, ocorrendo um rápido decréscimo no teor de orgânicos.

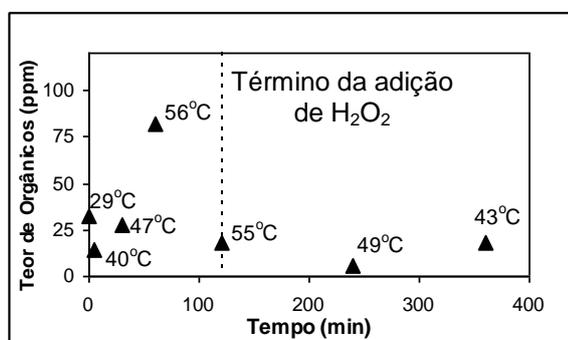


Figura 7.5 – Fotodegradação da água produzida proveniente do separador água-óleo
 ($[Fe^{2+}] = 1mM$ e $[H_2O_2] = 200mM$)

Esta competição entre o efeito térmico e o efeito de degradação pelo sistema foto-Fenton, provoca um comportamento cíclico do teor de orgânicos, durante a sua degradação fotoquímica. Com o aumento da temperatura do meio reacional, os hidrocarbonetos, contidos no óleo em suspensão, migram para a fase aquosa, aumentando o teor de orgânicos, porém estes passam a sofrer o ataque pelos radicais

hidroxila, gerados pelo processo foto-Fenton. No início do tempo reacional, observa-se uma maior taxa de reação, provavelmente em função da rápida decomposição de compostos aromáticos, predominando o efeito de fotodegradação sobre o térmico de dissolução. A Figura 7.6 demonstra a ocorrência dos fenômenos acima citados.

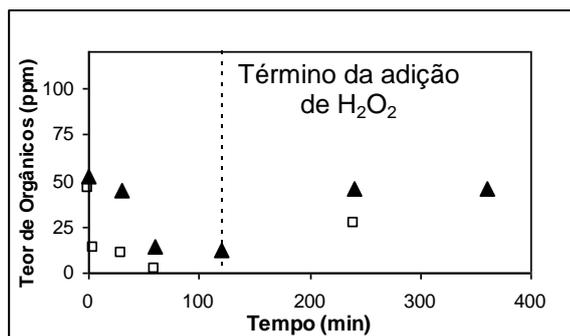


Figura 7.6 – Experimentos realizados com a adição de íons Fe^{2+} e H_2O_2 na presença de radiação solar ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 300\text{mM}$)

▲ Proveniente do emissário; □ Proveniente do separador água-óleo

7.5. Conclusões

Apesar das águas produzidas nos campos de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte apresentarem um alto teor de sais, em especial os ânions “seqüestradores” de radicais hidroxila, que inibem a ação do processo foto-Fenton, foi possível observar percentagens de degradação do petróleo bastante satisfatórias, indicando a viabilidade técnica deste tratamento, uma vez que foram obtidos teores de hidrocarbonetos, em solução, abaixo de 5mg/L.

Outro ponto a ser analisado, diz respeito à necessidade usual do sistema foto-Fenton, na obtenção de resultados satisfatórios, por radiação UV proveniente de fontes artificiais, tais como lâmpadas de vapor de mercúrio, de alto custo e com grande demanda de energia elétrica, fato que vem limitando a aplicação industrial deste tipo de processo. O uso da radiação solar, que é abundante no Estado do Rio Grande do Norte, como fonte de fótons para o tratamento da água produzida foi suficiente para esta finalidade.

8. CONCLUSÃO GERAL

Este trabalho mostra a viabilidade técnica do uso do processo foto-Fenton no tratamento de efluentes aquosos contendo substâncias fenólicas, que mesmo em concentrações baixas (<100 mg/L) apresentam alta toxicidade, o que inviabiliza em muitos casos o emprego de processo convencional biológico. O estudo realizado na degradação do fenol, utilizou reator com lâmpada UV de vapor de mercúrio de média pressão. Experimentos foram realizados com altas concentrações iniciais de fenol (cerca de 1000mgC/L) e concentrações de H₂O₂ (100mM/L) e de íons Fe²⁺ (0,1mM/L). Esta concentração de Fe²⁺ está abaixo dos valores estabelecidos pela legislação (< 0,27mM/L). Os resultados mostraram a total conversão do fenol, que representa o principal agente tóxico para o tratamento posterior com lodo ativado.

Reatores de baixo custo feitos com borossilicato mostraram ser eficientes quando comparados com reatores feitos de quartzo, embora o reator de quartzo permita a passagem de uma maior fração da radiação UV incidente. Os resultados obtidos na degradação do fenol, utilizando os dois tipos de material não apresentaram diferenças significativas na remoção do fenol, mostrando a viabilidade técnica de emprego de reator fotoquímico de baixo custo.

O efeito da temperatura, no domínio experimental estudado (30-50°C), na degradação do fenol em meio aquoso, via processo foto-Fenton, não se mostrou relevante, possibilitando o uso de uma temperatura próxima à ambiente, sem uma perda apreciável do rendimento do processo.

Uma ponderável parcela do custo de tratamento fotoquímico é dado pelo preço da energia elétrica empregada na fonte de radiação UV o que motivou a aplicação da luz solar como fonte de fótons para o processo foto-Fenton. Um reator solar do tipo filme descendente foi projetado e utilizado na degradação de diferentes sistemas de efluentes aquosos de interesse industrial contendo: fenol, gasolina comercial, gasolina bruta e as águas produzidas em campos de petróleo.

Foram realizados ensaios experimentais da degradação do fenol, usando a radiação solar, em diferentes condições climáticas (dias sem nuvens e dias nublados). As taxas iniciais de remoção do teor de carbono orgânico dissolvido, nos

experimentos efetuados em dias sem nuvens, apresentaram valores mais elevados (radiação solar global era significativamente maior, embora a radiação UV não tenha sido medida). Mesmo em dias nublados a degradação foi efetiva, apesar da provável necessidade de um maior tempo de exposição à radiação solar, evidenciando a aplicação desta promissora tecnologia.

Ensaio experimentais da degradação do sistema aquoso contendo gasolina sem aditivos (realizados na Cidade do Natal, Estado do Rio Grande do Norte), usando a radiação solar, apresentou perfis de remoção do teor de carbono orgânico dissolvido, em função do tempo de reação, foram similares àqueles observados no reator fotoquímico usando uma lâmpada UV de vapor de mercúrio de média pressão. Este fato é um indicativo técnico da competitividade do emprego de reatores solares com relação ao uso de reatores iluminados artificialmente, eliminando um dos principais custos do processo que é a energia elétrica para a produção dos fótons. A aplicação da técnica de redes neurais artificiais (RNA) para a modelagem do processo de degradação da gasolina em meio aquoso, via processo foto-Fenton, apresentou resultados satisfatórios.

O estudo da degradação das águas produzidas em campos de petróleo (água de petróleo proveniente de poços de petróleo do Rio Grande do Norte e Ceará) apresentou dificuldades de ordem analítica e de processo provocadas pela complexidade do sistema. Neste tipo de efluente, uma pequena parte dos compostos orgânicos estão em solução, uma outra parte encontra-se emulsificada e uma terceira parcela em fase livre. Durante o processamento os orgânicos presentes na fase livre tendem a migrar para a fase aquosa, pelo efeito de dissolução provocado pelo aumento da temperatura, podendo elevar o teor de orgânicos na solução. Os resultados obtidos nos ensaios experimentais demonstraram que a fotodegradação causada pelo processo foto-Fenton atingiu níveis satisfatórios (cerca de 5mg/L), principalmente se o efeito térmico de dissolução for desconsiderado, que pode ser obtido através de uma etapa de separação física mais eficiente anterior ao processo fotoquímico.

Misturas de água, gasolina sem aditivo e NaCl permitiram a observação do efeito inibidor dos ânions cloreto (Cl^-) no processo de degradação empregando o sistema foto-Fenton. A análise deste efeito é muito importante, pois vários tipos de

efluentes industriais apresentam teores de sais relevantes, tais como: as águas produzidas em campos de petróleo (~1600 mg/L NaCl) e os rejeitos aquosos das industriais de pesticidas (podendo atingir 60000mg/L NaCl).

Como futuras etapas, torna-se importante realizar experimentos na degradação das águas produzidas em campos de petróleo de outras origens, pois estes tipos de efluentes apresentam composições bastante diferentes, de acordo com a composição do petróleo do local. Também serão realizados experimentos de degradação de misturas simuladas com quantidades conhecidas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos com o objetivo de entender o fenômeno químico destes sistemas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFANO, O. M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R., Photocatalysis in Water Environments Using Artificial and Solar Light, **Catal. Today**, 58, p. 199-230, 2000.

APLIN, R.; WAITE, T. D., Comparison of Three Advanced Oxidation Processes for Degradation of Textile Dyes, **Wat. Sci. Tech.**, 42, p. 345-354, 2000.

ARAÑA, J.; TELLO RENDÓN, E.; DOÍGUEZ, J. M.; HERRERA MELIÁN, J. A., Díaz, O. G.; PEÑA, J. P., Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR, **Chemosphere** , 44, p. 1017-1023, 2001.

BALANOSKY, E.; FERNANDEZ, J.; KIWI, J.; LOPEZ, A., Degradation of Membrane Concentrates of the Textile Industry by Fenton Like Reactions in Iron-Free Solutions at Biocompatible pH Values (pH \approx 7-8), **Wat. Sci. Tech.**, 40, 4-5, p. 417-424, 1999.

BANDARA, J.; MORRISON, C.; KIWI, J.; PULGARIN, C.; PERINGER, P., Degradation/decoloration of Concentrated Solutions of Orange II. Kinetics and Quantum Yield for Sunlight Induced Reactions via Fenton type Reagents, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 99, p. 57-66, 1996.

BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P., The photo-Fenton Reaction and TiO₂/UV Process for Waste Water Treatment – Novel Developments, **Catal. Today**, 53, 131-144, 1999.

- BENOIT-MARQUIÉ, F.; PUECH-COSTES, E.; BRAUN, A. M.; OLIVEROS, E.; MAURETTE, M. T., Photocatalytic Degradation of 2,4-Dihydroxybenzoic Acid in Water: Efficiency Optimization and Mechanistic Investigations, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 108, p. 65-71, 1997.
- BEZERRA, A. M., Aplicações Térmicas da Energia Solar, Ed. Universitária, João Pessoa – Brasil, 4^o Edição, 2001.
- BORGARELLO, E.; KIWI, J.; PELIZZETI, E.; VISCA, M.; GRATZEL, M., Sustained Water Cleavage by Visible-Light, **J. Am. Chem. Soc.**, 103, p. 6324-6329, 1981.
- BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN, L.; STRAUB, M.; WÖRNER, M.; BRAUN A. M.; New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reative Intermediate in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reaction, **J. Phys. Chem. A.**, 102. p. 5542-5550, 1998.
- BOX, G. E.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S., STATISTICS FOR EXPERIMENTERS – An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building, Ed. John Wiley & Sons, 1978.
- BRAGA, A. P.; LUDERMIR, T., B.;CARVALHO, A., C.,L.,F. **Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações**. Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. Rio de Janeiro, 2000.
- BRAUN, A. M.; JAKOB, B.; OLIVEROS, E; NASCIMENTO, C. A. O., Up-Scaling Photochemical Reactions, **Advances in Photochemistry**, 18, p. 253-313, 1993.

- CHAN, A. H. C.; PORTER, J. F.; BARFORD, J. P.; CHAN, C. K., Photocatalytic Thin Film Cascade Reactor for Treatment of Organic Compounds in Wastewater, **Wat. Sci. Tech.**, 44, p. 187-195, 2001.
- CHEN, H. Y., **Etude Comparée de l'Adsorption et de la Dégradation Photocatalytique de Polluants des Eaux**, Tese de Doutorado. L'Institut National Polytechnique de Lorraine, França, 1994.
- CHEN, J.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H., Photochemical Elimination of Phenols and Cod in Industrial Wastewaters, **Wat. Sci. Tech.**, 35, p. 231-238, 1997.
- CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M., Efeitos Causados pela Mistura de Gasolina e Álcool em Contaminações de Águas Subterrâneas, **Bol. Téc. PETROBRAS**, 41, p. 133-138, 1998.
- DILLERT, R.; CASSANO, A. E.; GOSLICH, R.; BAHNEMANN, D., Large Scale Studies in Solar Catalytic Wastewater Treatment, **Catal. Today**, 54, p. 267-282, 1999.
- DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W., Solar Engineering of Thermal Processes, Ed. John Wiley & Sons, 2^o Edição, 1991.
- FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J., Applicability of the Photo-Fenton Method for Treating Water Containing Pesticides, **Catal. Today**, 54, 309-319, 1999.
- FENTON, H. J. H., Oxidation of Tartaric Acid in the Presence of Iron, **J. Chem. Soc.**, 65, p. 899-910, 1894.
- FENTON, H. J. H., Oxidation of Certain Organic Acids in the Presence of Ferrous Salts, **Proc. Chem. Soc.**, 15:224, 1899.

- 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.
- HEREDIA, J. B.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A., Oxidation of p-Hydroxybenzoic acid by UV Radiation and by TiO₂/UV Radiation: Comparison and Modelling of Reaction Kinetic., **J. Harzard. Mater.**, B83, p. 255-264, 2001.
- HERRERA, F.; PULGARIN, C.; NADTOCHENKO, V.; KIWI, J., Accelerated Photo-Oxidation of Concentrated p-Coumaric Acid in Homogeneous Solution. Mechanistic Studies, Intermediates and Precursors Formed in the Dark., **Appl. Catal. B: Environ.**, 17, p. 141-156, 1998.
- KIM, S. M.; GEISSEN, S. U.; VOGELPOHL, A., Landfill Leachate Treatment By A Photoassisted Fenton Reaction, **Wat. Sci. Tech.**, 35, 4, p. 239-248, 1997.
- 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.**, 34, p. 2162-2168, 2000.
- KONG, S.; WATTS, R. J.; CHOI, J., Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide, **Chemosphere**, 37, p. 1473-1482, 1998.
- KRUTZLER, T.; BAUER R., Optimization of A Photo-Fenton Prototype Reactor, **Chemosphere**, 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**, 54, p. 321-327, 1999.
- KWON, B. G.; LEE, S. D.; KANG, N. AND YOON, J., Characteristics of p-Chlorophenol Oxidation by Fenton's Reagent, **Wat. Res.**, 33, 9, p. 2110-2118, 1999.
- LEI, L.; HU, X.; YUE, P. L.; BOSSMANN, S. H.; GÖB, S.; BRAUN, A. M., Oxidative Degradation of Polyvinyl Alcohol by the Photochemically Enhanced Fenton Reaction, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 116, p. 159-166, 1998.
- LEYVA E.; MOCTEZUMA, E.; RUÍZ M. G.; TORRES-MARTÍNEZ L., Photodegradation of Phenol and 4-Chlorophenol by BaO-Li₂O-TiO₂ Catalysts, **Catal. Today**, 40, p. 367-376, 1998.
- LIN, S. H.; CHANG, C. C., Treatment of Landfill Leachate by Combined Electro-Fenton Oxidation and Sequencing Batch Reactor Method., **Wat. Res.**, 34, p. 4243-4249, 2000.
- LU, M. C.; CHEN, J. N.; CHANG, C. P., Effect of Inorganic Ions on the Oxidation of Dichlorvos Insecticide with Fenton's Reagent, **Chemosphere**, 35, p. 2285-2293, 1997.
- MALATO, S., BLANCO, J.; RICHTER, C.; CURCÓ, D.; GIMÉNEZ, J., Low-Concentrating CPC Collectors for Photocatalytic Water Detoxification: Comparison with a Medium Concentrating Solar Collector, **Wat. Sci. Tech.**, 35, p. 157-164, 1997.

- MALETZKY, P.; BAUER, R.; LAHNSTEINER, J.; POURESMAEL, B., Immobilisation of Iron Ions on Nafion® and its Applicability to the Photo-Fenton Method, **Chemosphere**, 38, p. 2315-2325, 1999.
- MARTYANOV, I. N.; SAVINOV, E. N., Mineralization of Organic Compounds in Photochemical and Photocatalytic Systems Comparative Analysis for the Example of Methylviologen Photooxidation, **Catal. Today**, 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. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 107, p. 227-231, 1997.
- MCAULIFFE, C., Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin, Olefin, Acetylene, Cycloolefin and Aromatic Hydrocarbons, **J. Phys. Chem.**, 70, p. 1267-1275, 1966.
- MUSZKAT, L.; BIR, L.; FEIGELSON, L., Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 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.**, 32, p. 3282-3285, 1998.
- NASCIMENTO, C.A.O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M., Neural Network Modelling for Photochemical Processes, **Chem. Eng. Processing**, 33, p. 319-324, 1994.

- NETA, P.; HUIE, R. E.; ROSS, A. B., Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, 17, p. 1027-1284, 1988.
- OLLIS, D. F.; HSIAO, C. Y.; BUDIMAN, L.; LEE, C. L., Heterogeneous Photoassisted Catalysis – Conversions of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids and Chlorobenzenes, **J. Catal.**, 88, p. 89-96, 1984.
- OLIVEROS E.; BENOIT-MARQUIÉ, 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, **Analysis**, 26, p. 326-332, 1998.
- OLIVEROS E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A. M., Large Scale Development of a Light-Enhanced Fenton Reaction by Optimal Experimental Design, **Wat. Sci. Tech.**, 35, p. 223-230, 1997.
- ORMAD, M. P.; OVELLEIRO, J. L.; KIWI, J., Photocatalytic Degradation of Concentrated Solutions of 2,4 Dichlorophenol Using Low Energy Light Identification of Intermediates, **Appl. Catal. B: Environ.**, 32, p. 157-166, 2001.
- PARENT, Y.; BLAKE, D.; MAGRINI-BAIR, K.; LYONS, C.; TURCHI, C.; WATT, A.; WOLFRUM, E.; PRAIRIE, M., Solar Photocatalytic Processes for the Purification of Water: State of Development and Barriers to Commercialization., **Solar Energy**, 56, p. 429-437, 1996.
- 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**, 43, p. 215-222, 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**, 44, p. 696-702, 1967.
- PIGNATELLO, J. J., Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, **Eviron. Sci. Technol.**, 26, p. 944-951, 1992.
- RIBORDY, P.; PULGARIN, C.; KIWI, J.; PÉRINGER, P., Eletrochemical versus Photochemical Pretreatment of Industrial Wastewaters, **Wat. Sci. Tech.**, 35, p. 293-302, 1997.
- ROMERO, M.; BLANCO, J.; SÁNCHEZ, B.; VIDAL, A.; MALATO, S.; CARDONA, A. I.; GARCIA, E., Solar Photocatalytic Degradation of Water and Air Pollutants: Challenges and Perspectives, **Solar Energy**, 66, 2, p. 169-182, 1999.
- SILVA, R. L. B., BARRA, C. M., MONTEIRO, T. C. NASCIMENTO, Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, **Cad. Saúde Pública**, 18, 1599-1607, 2002.
- SPACEK, W.; BAUER, R.; HEISLER, G., Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment - comparison between photodegradation with TiO₂ and the photo-Fenton reaction, **Chemosphere**, 30, 3, p. 477-484, 1995.
- SÝKORA, J.; PADO, M.; TATARKO, M.; IZAKOVIC, M., Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals¹. **J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.**, 110, p. 167-175, 1997.
- THOMAS, J. E., Fundamentos da Engenharia do Petróleo, Ed. Interciência - RJ, 2001.

VILLIERS, M., Água, Ed. Ediouro - RJ, 2002.

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.**, 76, p. 73-89, 2000.

WU, K.; XIE, Y.; ZHAO, J.; HIDAKA, H., Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation, **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 144, p. 77-84, 1999.

YANG, G. C. C.; LONG, Y. W., Removal and Degradation of Phenol in a Saturated Flow by in-situ Electrokinetic Remediation and Fenton-like Process, **J. Hazard. Mater.**, 69, p. 259-271, 1999.