Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

TESE DE DOUTORADO

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA FOTO-OXIDATIVO VISANDO APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS EM CAMPOS DE PETRÓLEO

André Luís Novais Mota

Orientador: Osvaldo Chiavone Filho

Co-orientador: Cláudio Augusto Oller do Nascimento

Natal / RN

Dezembro / 2010

André Luís Novais Mota

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA FOTO-OXIDATIVO VISANDO APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS EM CAMPOS DE PETRÓLEO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho e co-orientação do Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento.

Natal / RN

Dezembro / 2010

Catalogação da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial “Professor Horácio Nicolas Solimo”.

Mota, André Luís Novais.
Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo / André Luís Novais Mota. - Natal, 2010.
158 f.: il.

Orientador: Osvaldo Chiavone Filho.
Co-orientador: Cláudio Augusto Oller do Nascimento.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Águas produzidas - Tratamento - Recuperação - Tese. 2. Tratamento fotodegradativo de efluentes - Processo Foto-Fenton - Tese. 3. Processos Oxidativos Avançados - Tese. 4. Reator fotoquímico - Tese. I. Chiavone Filho, Osvaldo. II. Nascimento, Cláudio Augusto Oller do. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ CDU 628.16(043.2)

André Luís Novais Mota

Desenvolvimento de um Sistema Foto-Oxidativo Visando Aplicação no Tratamento de Águas Produzidas em Campos de Petróleo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovado em 17/dezembro/2010

Prof Dr Osvaldo Chiavone Filho
Orientador – UFRN

Prof Dr Cláudio Augusto Oller do Nascimento
Co-orientador – USP

Prof (ª) Dr (ª) Camila Gambini Pereira
Membro Interno – UFRN

Prof Dr Humberto Neves Maia de Oliveira
Membro Externo – UFERSA

Prof Dr Amilcar Machulek Junior
Membro Externo – UFMS

Prof (ª) Dr (ª) Marilda Mendonça Guazzelli Ramos Vianna
Membro Externo - USP

MOTA, André Luís Novais – Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. Tese de doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil.
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho
Co-orientador: Cláudio Augusto Oller do Nascimento

RESUMO: A crescente preocupação com o meio ambiente, além de leis cada vez mais rígidas para quem polui, tem feito as indústrias buscarem alternativas para o tratamento de seus resíduos. Nos últimos anos, a indústria de petróleo, especificamente, tem procurado meios de remediar um de seus maiores problemas ambientais: o descarte abundante das águas produzidas em campos de produção, que, após serem tratadas, são em sua maioria lançadas ao mar. Tais efluentes contêm compostos orgânicos dissolvidos de difícil remoção e alta toxicidade, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA, fenóis, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Os processos oxidativos avançados – POA têm-se mostrado eficazes na degradação de compostos orgânicos, pois geram substâncias (radicais hidroxila) com elevado potencial de oxidação, capazes de degradar estes compostos. O presente trabalho contempla o desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicado no tratamento fotodegradativo (via processo foto-Fenton) de efluentes contendo compostos orgânicos dissolvidos, visando aplicação no tratamento e recuperação das águas produzidas. Utilizando um efluente modelo contendo fenol, este reator permitiu empregar e avaliar duas fontes emissoras de radiação ultravioleta (principal fator que contribui para viabilidade ou não da aplicação deste tipo de processo), o sol e lâmpadas fluorescentes de luz negra, além de outras variáveis relevantes ao processo como concentração de reagentes e área irradiada (este, que demonstrou ser um dos fatores que tem maior – e positiva – influência no processo) e ainda diversas configurações do reator de modo a maximizar o aproveitamento da radiação. Para verificar o processo de degradação da matéria orgânica, amostras foram coletadas durante os ensaios experimentais e analisadas com um analisador de carbono orgânico total (COT), o qual expressa os resultados em termos mgC/L. A radiação solar mostrou-se mais eficaz do que a proveniente das lâmpadas, sendo um fator importante para a redução dos custos de operação deste processo. Testes do sistema aplicado à água produzida apresentaram resultados bastante satisfatórios, reduzindo em até 76 % a carga orgânica.

Palavras-chave: foto-Fenton, processos oxidativos avançados, reator fotoquímico, água produzida.

ABSTRACT

Increasing concern with the environment, in addition to strict laws, has induced the industries to find alternatives to the treatment of their wastes. Actually, the oil industry has sought solutions to overcome a big environmental problem, i.e., oil field produced water being discharged to the sea. These effluents have organic compounds dissolved, such as polycyclic aromatic hydrocarbons, phenols, benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX). These compounds are difficult to be removed and have high toxicity. The advanced oxidation processes - AOP are effective to degradation of these organic compounds, because they generate hydroxyl radicals with high potential of oxidation. This work includes the reactor photochemical development applied in the photodegradation treatment (by photo-Fenton process) of wastewaters containing organic compounds dissolved, aiming at treatment and recovery the oil field produced water. The studied reactor allowed the evaluation of two ultraviolet radiation sources that is the main factor to describe the feasibility of the photo-Fenton treatment, i.e., sun and black light fluorescent lamps, and other relevant variables the process: concentration of reagents, irradiated area and also various reactor configurations to maximize the use of radiation. The organic matter degradation was verified with samples collected during the experimental and analyzed with a total organic carbon analyzer (TOC), which expressed the results in terms of mgC/L. The solar radiation was more effective than radiation from the lamps. It's an important factor for the operation costs cutting. Preliminary experiments applied to oil field produced water treatment have showed satisfactory results, reducing up to 76 % of organic matter.

Keywords: photo-Fenton, advanced oxidation processes, photochemistry reactor, produced water.

"*Faça as coisas o mais simples que você puder, porém não as mais simples.*"

– Albert Einstein

"*Se algo é difícil de fazer, não vale a pena ser feito*"

– Homer Simpson

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPQ pelo incentivo e investimento nos estudos e nas pesquisas na área de ciência e tecnologia, fundamentais para o desenvolvimento de nosso país.

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

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

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

Ao Prof. José Ermírio que, mesmo não tendo participado deste trabalho especificamente, contribuiu para meu aprendizado na área de pesquisa.

Aos alunos de iniciação científica que trabalharam e se empenharam de forma sublime neste trabalho: Aécio, Gilmar, Cepacol (Evandro), Herick, Rose, Maria Luiza, Giselle e Zaniel.

À Profª. Josette, Profª. Márcia Duarte, Prof. Humberto, Prof. Amilcar, Profª. Marilda e Profª. Camila, que participaram de minha banca de qualificação e defesa de doutorado, todos contribuindo muito com seus conhecimentos.

A todo pessoal do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás – NUPEG I e II e do laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases – FOTEQ, que tornaram os momentos no laboratório muito mais agradáveis.

Ao Prof. Afonso pela administração do NUPEG e por nunca hesitar em liberar a aquisição de materiais e equipamentos imprescindíveis para os laboratórios de pesquisa.

À Maria pela paciência e eficiência em não só fazer como também acompanhar as diversas solicitações de produtos de vital importância deste projeto.

Ao Prof. Romualdo pela sempre boa disposição e atenção em ajudar no estabelecimento do contato da UFRN com a empresa Petrobrás.

À Petrobrás pela colaboração no fornecimento de material para realização de alguns estudos deste projeto.

Ao Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás – NEPGN, especialmente ao Prof. Djlma, ao Msc. Zilvam e ao André pela liberação e apoio nas análises, assim como à Profª Josette e à Dra. Anita do Laboratório de Engenharia Ambiental e Controle de Qualidade – LEACQ.

Aos meus familiares pelo apoio e compreensão demonstrada durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho, assim como à Kalyanne pelos mesmos motivos e ainda por ter colaborado diretamente no desenvolvimento final da tese.

Ao Way por ter me levado de forma confiável aonde quer que fosse necessário chegar.

E a todos àqueles mais que colaboram de forma direta ou indireta para o desenvolvimento deste trabalho, em especial ao Homer Simpson e sua família que me divertiram muito no período de realização deste trabalho e à Ferris Bueller por seus ensinamentos de vida.

Índice geral

1. Introdução 1
2. Aspectos teóricos 5
2.1 – Princípios da fotoquímica 5
2.1.1 Leis da fotoquímica 6
2.1.2 Actinometria 8
2.2 – Processos oxidativos avançados 8
2.2.1 – Fotólise direta da água com luz ultravioleta no vácuo (UVV) 12
2.2.2 – H_2O_2/UV 12
2.2.3 – Fenton e foto-Fenton 13
2.2.4 – Uso do ozônio (O_3) 18
2.2.5 – Foto-catálise heterogênea 20
2.2.6 – Uso do Ultrassom 21
2.2.7 – Oxidação eletroquímica 22
2.2.8 – Oxidação úmida e oxidação com água supercrítica 24
2.3 – Reatores fotoquímicos 24
2.3.1 – Fonte de radiação 24
2.3.1.1 – Radiação emitida por lâmpadas 25
2.3.1.2 Radiação solar 26
2.3.2 – Tipo de material 27
2.3.3 – Geometria do reator 29
2.3.3.1 – Reatores com lâmpada 30
2.3.3.2 – Reatores solares 33
2.4 Água produzida 39
3. Estado da arte 43
3.1 – Aplicações de POA na indústria do petróleo 43
3.1.1 – H_2O_2/UV 43
3.1.2 – Fenton e Foto-Fenton 44
3.1.2.1 – Aplicação da reação de Fenton no tratamento de solos 46
3.1.3 – Ozonização 47
3.1.4 – Foto-catálise heterogênea 47
3.1.5 – Oxidação eletroquímica 49
3.1.6 – Oxidação úmida 49

4. Materiais e métodos 51
4.1 – Degradação fotoquímica 51
4.1.1 – Reagentes 51
4.1.1.1 – Efluente da água produzida 51
4.1.2 – Reatores fotoquímicos 52
4.1.3 – Metodologia operacional 54
4.1.4 – Preparo das amostras – COT 55
4.2 – Actinomteria química com ferrioxalato 56
4.3 – Equipamentos e metodologias de análise 59
4.3.1 – Espectroscopia de absorção 59
4.3.2 – Carbono orgânico total 59
4.3.3 – Teor de óleos e graxas 60
4.3.4 – Determinação de cloretos 60
4.4 – Planejamento Experimental 61
4.4.1 – Planejamento experimental 2^3 61
4.4.2 – Planejamento experimental fatorial ampliado em estrela 63
4.4.3 – Análise dos efeitos e da variância do planejamento experimento 65
5. Resultados e discussões 67
5.1 – Actinometria 67
5.2 – Efeito do tipo de processo 69
5.3 – Capacidade de tratamento do reator tubular parabólico 72
5.3.1 – Influência do volume 74
5.3.2 – Influência da concentração de poluente 75
5.3.3 – Determinação da superfície de resposta e das curvas de nível 76
5.4 – Influência da área irradiada 80
5.4.1 – Teste com a radiação UVA proveniente das lâmpadas fluorescentes de luz negra 80
5.4.2 – Teste com a radiação solar 83
5.4.3 – Influência do tipo de radiação 86
5.4.3.1 Efeito da Temperatura 88
5.5 – Teste do uso das lâmpadas germicidas 91
5.5.1 – UV/H_2O_2 92
5.6 – Configuração do reator tubular parabólico 94
5.6.1 – Ponto focal e eficiência dos refletores 99
5.7 – Reator tubular parabólico versus reator multi-lâmpadas 102

5.8 – Estudo sinergético das variáveis [Fe^{2+}], [H_2O_2] e área irradiada, a partir da metodologia do planejamento experimental 105
5.8.1 – Efeito dos íons ferrosos 107
5.8.2 – Efeito do peróxido de hidrogênio 111
5.8.3 – Efeito da Área Irradiada 114
5.8.4 – Ponto Central 116
5.8.5 – Modelo empírico para o planejamento experimental 2^3 118
5.8.6 – Modelo empírico para o planejamento estrela 126
5.9 – Efeito da presença de NaCl 130
5.10 – Aplicação sistema foto-degradativo no tratamento da água produzida 132
6. Conclusão 140
7. Referência bibliográfica 144

Índice de figuras

Figura 2.1 – Mecanismo reacional da oxidação do fenol (adaptado de Zazo *et al.*, 2005) 10

Figura 2.2 – Especiação dos complexos de Fe(III) em água solução aquosa ácida em função do pH (adaptado de Gallard *et al.*, 1999). 16

Figura 2.3 – Curvas espectrais dos complexos $Fe(OH)^{2+}$ e $Fe_2(OH)_2^{4+}$. 16

Figura 2.4 – Representação esquemática do mecanismo básico da foto-catálise do TiO_2. (Adaptado de Quina *et al*., 2004). 21

Figura 2.5 – Espectro de emissão dominante de fontes de luz. 25

Figura 2.6 – Espectro de emissão da radiação solar, assumindo uma aproximação de um corpo negro a uma temperatura de 5250°C (5523K) (Adaptado de Lund *et al.*, 2008) 27

Figura 2.7 – Fenômenos físicos, foto-físicos e fotoquímicos ocorridos durante a interação da radiação UV com a matéria (adaptado de Oppenländer, 2003). 28

Figura 2.8. Curvas de transmitância para vários tipos de vidro. 28

Figura 2.9 – Refletância de alguns materiais. (Oppenländer, 2003). 29

Figura 2.10 – Projeção da luz em função ao arranjo das lâmpadas em um reator fotoquímico. a) no interior do reator; b) externa ao reator; c) externa com várias lâmpadas ao redor do reator. (Adaptado de Gálvez *et al*., 2001) 30

Figura 2.11. Esquema do reator fotoquímico de imersão. 31

Figura 2.12 – Reator fotoquímico com refletor elíptico. a) esquema do reator; b) direcionamento dos raios de luz. (adaptado de Braun *et al.*, 1991) 31

Figura 2.13 – Reator fotoquímico multi-lâmpadas. (Mota, 2005). 32

Figura 2.14 – Algumas configurações possíveis de um reator solar. a) não-concentrador; b) concentrador (*parabolic through concentrator* – PTC); c) coletor parabólico composto – CPC (baixa concentração). (Adaptado de Malato *et al.*, 2009) 33

Figura 2.15 – Reatores solares cilíndro-parabólicos concentradores. a) de eixo duplo (Gálvez *et al.*, 2001); b) de eixo simples (Gálvez & Rodríguez, 2001). 34

Figura 2.16 – Esquema da parábola (Stine & Geyer, 2001). 35

Figura 2.17 – Esquema do reator solar de placa inclinada do tipo filme descendente. 36

Figura 2.18 – Reator solar do tipo CPC. a) Detalhe do formato de um reator CPC (Gálvez & Rodriguez, 2001); b) esquema para geração das dimensões de um CPC. 36

Figura 2.19 – Radiação solar refletida em um coletor do tipo CPC (Gálvez *et al.*, 2001). 37

Figura 2.20 – Fluxograma da estação de tratamento de água produzidas do campo de Canto do Amaro (Adaptado de Kunert, 2007). 40

Figura 4.1 – Reator tubular parabólico solar. 53

Figura 4.2 – Visão geral (a) e interna (b) do reator tubular parabólico com lâmpadas fluorescentes de luz negra.....53

Figura 4.3 – Esquema para determinação do ponto focal do refletor parabólico.....54

Figura 4.4 – Aparato do reator fotoquímico de imersão. 54

Figura 4.5 – Rendimento quântico para formação de íons Fe^{2+} a partir do ferrioxalato $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. (Adaptado de: Braun *et al.*, 1991).....56

Figura 4.6 – Curva da distribuição espectral da lâmpada fluorescente de luz negra (Sylvania, *black light*, 40 W). (OSRAM SYLVANIA LTD, 2005).....58

Figura 4.7 – Representação espacial planejamento experimental fatorial 2^3. 62

Figura 4.8 – Representação dos efeitos do planejamento experimental fatorial 2^3.....62

Figura 4.9 – Esquema do planejamento experimental ampliado em estrela para duas variáveis. 63

Figura 5.1 – Progresso da formação da concentração de íons Fe^{2+} a partir da solução da actinometria em função do tempo de irradiação. Equação da regressão linear: $y = 3\times10^{-6}x + 0{,}001$. Coeficiente de correlação linear: $R^2 = 0{,}9971$.....68

Figura 5.2 – Efeito do tipo do processo na degradação do fenol.....70

Figura 5.3 – Influência do volume de efluente na degradação do fenol com concentração de: (a) 300 mgC/L; (b) 100 mgC/L; (c) 200 mgC/L. 74

Figura 5.4 – % COT degradado em função do volume de efluente para 60 e 120 minutos de reação. Equações das regressões lineares: $y_{(60\ min)} = -5{,}0488x + 73{,}364$, $R^2 = 0{,}9972$; $y_{(120\ min)} = -6{,}9634x + 108{,}51$, $R^2 = 0{,}9986$. 75

Figura 5.5 – Influência da concentração de poluente na degradação do fenol para um volume total de efluente de: (a) 3,2 L; (b) 9 L; (c) 6,1 L. 76

Figura 5.6 – Superfície de resposta do modelo da Equação (71), para as variáveis x_1 (volume) e x_2 (concentração inicial de fenol) em relação ao % de COT degradado em 60 minutos de reação.....78

Figura 5.7 – Curvas de níveis descritas pelo modelo da Equação (71), para as variáveis x_1 (volume) e x_2 (concentração inicial de fenol) em relação ao % de COT degradado em 60 minutos de reação. 78

Figura 5.8 – Gráfico de Pareto dos parâmetros lineares (L) e quadráticos (Q) das variáveis x_1 (volume) e x_2 (concentração inicial de fenol) para o % COT degradado em 60 minutos de reação.....79

Figura 5.9 – Diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados, para os limites de confiança de ± 95 %. 80

Figura 5.10 – Influência da área irradiada na degradação do fenol, utilizando lâmpadas fluorescentes de luz negra. Condições: $[H_2O_2] = 100$ mM; $[Fe^{2+}] = 1$ mM.....82

Figura 5.11 – Percentual de COT degradado em função da área irradiada por lâmpadas de luz negra aos 30, 60 e 90 minutos de reação, para as seguintes condições experimentais: 83

Figura 5.12 – Influência da área irradiada na degradação do fenol (155 mgC/L), utilizando radiação solar. Condições: [H_2O_2] = 100 mM; [Fe^{2+}] = 1 mM. 85

Figura 5.13 – Percentual de COT degradado em função da área irradiada pelo sol aos 15, 30 e 45 minutos de reação, para as seguintes condições experimentais: 86

Figura 5.14 – Comparativo do tipo de radiação utilizada (UVA ou solar) na degradação do fenol, para [H_2O_2] = 100 mM, [Fe^{2+}] = 1 mM, nos tempos de reação de: (a) 15, (b) 30, (c) 45 e (d) 60 minutos..... 87

Figura 5.15 – Efeito da temperatura na degradação do fenol (300 mgC/L) para os processos Fenton (a) e foto-Fenton (b), nas condições: [H_2O_2] = 75 mM; [Fe^{2+}] = 1 mM. 90

Figura 5.16 – Comparação do processo Fenton com o foto-Fenton para as temperaturas de:. 90

Figura 5.17 – Comparação do tipo de radiação utilizada no processo foto-Fenton para a degradação do fenol. Condições: [H_2O_2] = 100 mM; [Fe^{2+}] = 1mM. 92

Figura 5.18 – Degradação do fenol (150 mgC/L) pelo processo UV/H_2O_2 ([H_2O_2] = 100 mM), utilizando três lâmpadas germicidas (total de 90 W de potência). 93

Figura 5.19 – Configurações do reator tubular parabólico em função da disposição das lâmpadas e tubos no mesmo. 94

Figura 5.20 – Comparação da configuração do reator tubular parabólico na degradação do fenol, usando [H_2O_2] = 100 mM e [Fe^{2+}] = 1mM, para: (a) 1 módulo de reator (configurações 1, 2 e 3); (b) 2 módulos de reatores em série (configurações 4, 5 e 6)..... 96

Figura 5.21 – Comparação da configuração do reator tubular parabólico na degradação do fenol, usando [H_2O_2] = 100 mM e [Fe^{2+}] = 1mM, para uma mesma área irradiada de: (a) 0,05 m^2 (conf. 2 e 3); (b) 0,1 m^2 (conf. 1, 5 e 6) e; (c) 0,2 m^2 (conf. 4 e 7) 97

Figura 5.22 – Comparação da configuração do reator tubular parabólico na degradação do fenol, usando [H_2O_2] = 100 mM e [Fe^{2+}] = 1mM, para um mesmo número de lâmpadas: (a) 40 W (conf. 1 e 3); (b) 80 W (conf. 2, 6 e 7) e; (c) 120 W (conf. 4 e 5) 98

Figura 5.23 – Esquema do posicionamento do tubo no reator, onde: (a) tubo afastado da lâmpada, com refletor (ponto focal); (b) tubo próximo da lâmpada, com refletor; (c) tubo afastado da lâmpada, sem refletor; (d) tubo próximo da lâmpada, sem refletor. 99

Figura 5.24 – Comparação da posição do tubo em relação à lâmpada no reator tubular parabólico (a) sem refletor e (b) com refletor na degradação do fenol (150 mgC/L), usando [H_2O_2] = 100 mM e [Fe^{2+}] = 1mM. 100

Figura 5.25 – Verificação do efeito do uso refletor no reator tubular parabólico com o tubo (a) afastado e (b) próximo da lâmpada na degradação do fenol, usando: 102

Figura 5.26 – Percentual de COT degradado em 60 e 120 minutos na presença e ausência do refletor no reator com o tubo posicionado (a) afastado e (b) próximo da lâmpada. 102

Figura 5.27 – Posicionamento das lâmpadas no reator multi-lâmpadas. 103

Figura 5.28 – Comparação entre o reator tubular parabólico e o multi-lâmpadas na degradação do fenol, usando [H_2O_2] = 100 mM e [Fe^{2+}] = 1mM, para o uso de (a) 2 lâmpadas fluorescentes de luz negra e (b) 3 lâmpadas fluorescentes de luz negra. 104

Figura 5.29 – Comparação do reator tubular parabólico (usando 2 lâmpadas) com o multi-lâmpadas (usando 12 lâmpadas) na degradação do fenol. 105

Figura 5.30 – Efeito da concentração de íons ferrosos na degradação do fenol (150 mgC/L) para uma área irradiada de 0,05 m^2 e: (a) $[H_2O_2]$ = 50 mM (b) $[H_2O_2]$ = 170,7 mM 108

Figura 5.31 – Efeito da concetração de íons ferrosos na degradação do fenol (150 mgC/L) para uma área irradiada de 0,2 m^2 e: (a) $[H_2O_2]$ = 50 mM (b) $[H_2O_2]$ = 170,7 mM 108

Figura 5.32 – Efeito da concentração de íons ferrosos na degradação do fenol para uma área irradiada de (a) 0,05 m^2 e (b) 0,2 m^2. 109

Figura 5.34 – Efeito da concentração de peróxido na degradação do fenol para uma área irradiada de 0,05 m^2 e: (a) $[Fe^{2+}]$ = 0,75 mM (b) $[Fe^{2+}]$ = 3 mM 111

Figura 5.35 – Efeito da concentração de peróxido na degradação do fenol para uma área irradiada de 0,2 m^2 e: (a) $[Fe^{2+}]$ = 0,75 mM (b) $[Fe^{2+}]$ = 3 mM 111

Figura 5.36 – Efeito da quantidade de íons ferrosos na degradação do fenol (150 mgC/L) para uma área irradiada de 0,2 m^2 e $[Fe^{2+}]$ = 1,875 mM 113

Figura 5.37 – Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação do fenol para uma área irradiada de (a) 0,05 m^2 e (b) 0,2 m^2 114

Figura 5.38 – Efeito da área irradiada na degradação do fenol (150 mgC/L) para uma concentração molar de H_2O_2 de 170,7 mM e: (a) $[Fe^{2+}]$ = 0,75 mM (b) $[Fe^{2+}]$ = 3 mM 115

Figura 5.39 – Efeito da área irradiada na degradação do fenol (150 mgC/L) para uma concentração molar de H_2O_2 de 50 mM e: (a) $[Fe^{2+}]$ = 0,75 mM (b) $[Fe^{2+}]$ = 3 mM 115

Figura 5.40 – Efeito da área irradiada na degradação do fenol para uma concentração de H_2O_2 de (a) 50 mM e (b) 170,7 mM. 116

Figura 5.41 – Verificação do erro experimental na degradação do fenol (150 mgC/L). 117

Figura 5.42 – Verificação do erro experimental na degradação do fenol (150 mgC/L). Condições experimentais: $[H_2O_2]$ = 110,7 mM; $[Fe^{2+}]$ = 1,875 mM; Área irradiada = 0,2 m^2. 118

Figura 5.43 – Diagrama para interpretação dos efeitos da concentração de íons ferrosos (x_1) e concentração de peróxido de hidrogênio (x_2). 119

Figura 5.44 – Superfície de resposta da variável x_1 (concentração de íons ferrosos) e x_2 (concentração de peróxido de hidrogênio), em função do % COT degradado em 45 minutos. 120

Figura 5.45 – Diagrama para interpretação dos efeitos da concentração de íons ferrosos (x_1) e área irradiada (x_3) 121

Figura 5.46 – Superfície de resposta da variável x_1 (concentração de íons ferrosos) e x_3 (área irradiada), em função do % COT degradado em 45 minutos. 121

Figura 5.47 – Diagrama para interpretação dos efeitos da concentração de peróxido de hidrogênio (x_2) e área irradiada (x_3). 122

Figura 5.48 – Superfície de resposta da variável x_2 (concentração de peróxido de hidrogênio) e x_3 (área irradiada), em função do % COT degradado em 45 minutos. 122

Figura 5.49 – Diagrama para interpretação dos efeitos da concentração de íons ferrosos (x_1), concentração de peróxido de hidrogênio (x_2) e área irradiada (x_3). 123

Figura 5.50 – Gráfico de Pareto para validação dos efeitos dos parâmetros do modelo das variáveis x_1 (concentração de íons ferrosos), x_2 (peróxido de hidrogênio) e x_3 (área irradiada), para 95 % de confiança. 124

Figura 5.51 – Diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados. 125

Figura 5.52 – Superfície de resposta do modelo da Equação (79), para as variáveis x_1 (concentração de íons ferrosos) e x_2 (concentração de peróxido de hidrogênio) em relação ao % de COT degrado em 45 minutos de reação. 127

Figura 5.53 – Curvas de níveis da variável x_2 em relação à x_1, em função do % COT degradado em 45 minutos. 128

Figura 5.54 – Gráfico de Pareto para análise dos efeitos dos parâmetros do modelo. 129

Figura 5.55 – Diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados, para intervalo de confiança de 95 %. 130

Figura 5.56 – Degradação do fenol (100 mg/L) na presença e ausência de NaCl 131

Figura 5.57 – Experimento branco com o efluente oriundo da etapa pós-flotação do tratamento da água produzida. 132

Figura 5.58 – Degradação do efluente tratado da ETE da UPGN, usando radiação solar e UVA proveniente de lâmpadas fluorescentes de luz negra. 133

Figura 5.59 – Influência da concentração de íons ferrosos na degradação da água produzida Fazenda Belém, usando lâmpadas fluorescentes de luz negra ($A_{irradiada}$ = 0,2 m^2) e 120 mM de H_2O_2. 135

Figura 5.60 – Degradação solar da água produzida fazenda belém, usando 1 mM de íons Fe^{2+} e 50 mM de H_2O_2. 135

Figura 5.61 – Degradação da água produzida tratada na ETE do Campo de Amaro, usando 1 mM de íons Fe^{2+} e 50 mM de H_2O_2 138

Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Potencial de oxidação/redução de alguns agentes oxidantes, em volt (V), em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH, $E^0 = 0$ V). (Adaptado de Pera-Titus *et al.*, 2004). 8

Tabela 2.2 – Tipos e classificação dos processos oxidativos avançados 11

Tabela 2.3 – Valores de alguns parâmetros da água produzida tratada. 40

Tabela 4.1 – Valores das variáveis codificadas 62

Tabela 4.2 – Valores das variáveis codificadas 64

Tabela 4.3 – Concentração dos íons Fe^{2+} e do H_2O_2 para cada concentração inicial de fenol. 64

Tabela 4.4 – Valores das variáveis codificadas 64

Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros para os cálculos da actinometria. 69

Tabela 5.2 – Condições experimentais para cada tipo de processo utilizado. 70

Tabela 5.3 – Valores de COT e %COT degradado em função do tempo reacional para cada tipo de processo utilizado. 70

Tabela 5.4 – Resultados do planejamento experimental fatorial 2^2 ampliado em estrela, para as variáveis: volume do efluente e concentração de poluente. 73

Tabela 5.5 – Valores das variáveis codificadas para o planejamento ampliado em estrela 77

Tabela 5.6 – Análise de variância. 80

Tabela 5.7 – Resultados da variação da área irradiada pelas lâmpadas fluoresc. de luz negra. 81

Tabela 5.8 – Resultados da variação da área irradiada pelo sol. 84

Tabela 5.9 – Resultados da verificação da evaporação do fenol nos experimentos solares. 84

Tabela 5.10 – Resultados da verificação da evaporação do fenol. 89

Tabela 5.11 – Resultados da influência da temperatura no sistema. 89

Tabela 5.12 – Resultados dos ensaios de degradação fotoquímica pelo processo foto-Fenton utilizando lâmpadas germicidas 91

Tabela 5.13 – Resultados do processo UV/H_2O_2 com lâmpadas germicidas. 92

Tabela 5.14 – Resultados da fotólise com lâmpadas germicidas. 93

Tabela 5.15 – Resultados da avaliação da configuração do reator. 95

Tabela 5.16 – Resultados do posicionamento do tubo no reator para o sistema foto-Fenton aplicado na degradação do fenol 100

Tabela 5.17 – Resultados do reator tubular parabólico e multi-lâmpadas 103

Tabela 5.18 – Resultados da degradação do fenol obtidos com o reator multi-lâmpadas, utilizando 12 lâmpadas fluorescente de luz negra. 105

Tabela 5.19 – Resultados do planejamento experimental fatorial 2^3. 106
Tabela 5.20 – Resultados da repetição do ponto central do planejamento fatorial 2^3. 106
Tabela 5.21 – Resultados do planejamento fatorial ampliado em estrela. 107
Tabela 5.22 – Desvios padrões dos resultados, em termos de % COT degradado, da repetição do ponto central do planejamento fatorial 2^3. 117
Tabela 5.23 – Desvios padrões dos resultados, em termos de % COT degradado, da repetição do ponto central do planejamento fatorial 2^3. 117
Tabela 5.24 – Valores das variáveis codificadas e da resposta para o planejamento fatorial 2^3. 118
Tabela 5.25 – Análise de variância 125
Tabela 5.26 – Valores das variáveis codificadas e da resposta para o planejamento ampliado em estrela. 126
Tabela 5.27 – Análise de variância (tabela ANOVA) 129
Tabela 5.28 – Resultados da influência presença de cloretos no processo foto-Fenton. 131
Tabela 5.29 – Resultados da degradação da carga orgânica presente no efluente de água produzida da ETE da UPGN. 133
Tabela 5.30 – Resultados da degradação da carga orgânica presente no efluente de água produzida da ETE (etapa pós-filtro de areia) do campo de Fazenda Belém. 134
Tabela 5.31 – Resultados da degradação da carga orgânica presente no efluente de água produzida da ETE (etapa pós-flotador) do campo de Canto do Amaro. 136

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A indústria do petróleo é muito ampla. Os campos que envolvem a indústria do petróleo vão muito além das etapas de exploração, produção e processamento, que levam à obtenção dos produtos finais. O crescimento da indústria do petróleo foi acompanhado de um aumento na geração e emissão de poluentes oriundos das diversas etapas que envolvem o petróleo. Apesar da importância do petróleo na economia mundial, a questão ambiental que permeia sua produção deve ser sempre bem avaliada devido à composição de seus resíduos e do próprio petróleo que é constituído (Mariano, 2005). Com isto, hoje, um dos grandes focos da indústria do petróleo está na questão ambiental.

O petróleo possui uma complexidade química bastante elevada com uma imensa gama de componentes, sendo formado principalmente de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, variando desde compostos orgânicos mais simples até moléculas de cadeias grandes, como os asfaltenos. Nos efluentes da indústria do petróleo, o óleo pode ser encontrado na forma livre, disperso, emulsificado e dissolvido. A fração aromática possui uma toxicidade maior que a fração alifática, além de serem também compostos mais recalcitrantes e possuírem uma maior solubilidade em água, tornando-os mais difíceis de serem removidos. Entre seus compostos se destacam o benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno, os chamados BTEX, e fenóis (Stepnowski *et al.*, 2002; Ramalho, 1992).

A contaminação da água e do solo procedente do petróleo pode ocorrer durante o seu processo de extração das bacias sedimentares, em vazamento de tanques de estocagem, incluindo postos de gasolina e nos transportes marítimos (Silva, 2002). Além disto, durante processamento do petróleo há geração de um grande volume de efluente rico em hidrocarbonetos que, sem tratamento, causa sérios impactos ambientais (Durell *et al*., 2006). Grande parte deste efluente são águas que são produzidas juntamente com o petróleo, durante o processo de extração de óleo e gás em poços de petróleo, que podem chegar a índices superiores a 95% em relação ao que é extraído de petróleo em determinados poços de produção de petróleo. Estas águas produzidas, depois de separadas do óleo, são tratadas e lançadas ao mar por emissários submarinos ou re-injetadas nos poços para aumentar seu fator de recuperação.

O descarte da água produzida oriunda de poços tantos *off-shore* como *on-shore* era feita de acordo com os critérios estabelecidos pela resolução 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Contudo, a crescente preocupação com os impactos que a

disposição da água produzida pode ocasionar no meio ambiente levou à criação da Resolução 393/07 do CONAMA, uma norma específica para o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Esta resolução estabelece que o descarte deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Contudo, em reuniões do conselho disponíveis ao público, já se prevê uma redução drástica desses valores nos próximos anos. Além disso, a indústria petrolífera deverá apresentar ao órgão uma proposta de metas de redução do teor de óleos e graxas no descarte de água produzida e realizar um monitoramento semestral da água produzida a ser descartada das plataformas, para fins de identificação da presença e concentração de vários parâmetros, como os compostos orgânicos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo – HTP através de perfil cromatográfico), toxicidade e outros. Isto tem feito as indústrias da área de petróleo buscarem métodos cada vez mais eficientes para o tratamento e recuperação de seus efluentes.

As técnicas convencionais aplicadas para tratamento destes efluentes são físico-químicas e mecânicas, geralmente, associadas ao tratamento biológico. Os tratamentos convencionais incluem separação gravitacional, centrifugação, aplicação de coagulantes, centrifugação, flotação, filtração, adsorção com carvão ativado entre outros (Yavuz & Koparal, 2006; Saien & Nejati, 2007). Essas técnicas convencionais conseguem remover do efluente o óleo livre e emulsionado, os sólidos em suspensão, além de reduzir a DBO quando associado ao tratamento biológico. Porém, a aplicação do processo biológico é inadequada quando o efluente contém componentes recalcitrantes e com alta toxicidade, como a fração aromática proveniente dos compostos orgânicos dissolvidos. Neste caso, é necessária a aplicação de técnicas mais avançadas que possibilitem a degradação destes compostos (Saien & Nejati, 2007; Yavuz & Koparal, 2006).

Uma alternativa para o tratamento destas águas consiste na aplicação dos processos oxidativos avançados (POA), os quais apresentam como principal vantagem a capacidade de degradar os compostos orgânicos, levando à redução ou mesmo à total mineralização da carga orgânica tóxica presentes em efluentes aquosos, diminuindo assim a emissão de poluentes no meio ambiente ou mesmo permitindo a recuperação da água para ser utilizada para outros fins.

Nos POA que utilizam luz na reação, como no processo foto-Fenton, a fonte de radiação UV (lâmpadas especiais) comumente empregada nos reatores fotoquímicos apresenta como desvantagem em sua aplicação industrial o alto custo de investimento e energético

(como as lâmpadas de vapor de mercúrio), além do designer dos reatores, normalmente, não permitir o desenvolvimento de sistemas em grande escala.

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um sistema de tratamento foto-oxidativo, através do processo foto-Fenton, que permitisse estudar diversas variáveis, pertinentes tanto ao processo reacional como à melhoria da eficiência operacional do próprio reator, visando o pós-tratamento das águas produzidas em campos de produção de petróleo e gás com fins de reuso.

Os objetivos específicos consistiram em testar o sistema de tratamento foto-oxidativo (reator tubular parabólico), utilizando um efluente de água produzida tratada e o fenol em meio aquoso como um efluente sintético, tanto com a radiação UV proveniente de lâmpadas fluorescentes de luz negra (de baixo custo quando comparada às lâmpadas de vapor de mercúrio, normalmente empregadas nos reatores fotoquímicos) como a radiação solar, além de estudar outros fatores importantes ao sistema, tais como: área irradiada, temperatura, configuração do reator, avaliação da capacidade de tratamento (volume e concentração de carga orgânica inicial) e otimização das concentrações de reagentes.

Capítulo 2

Aspectos teóricos

2. Aspectos teóricos

2.1 – Princípios da fotoquímica

Segundo Newmann & Quina (2002), a fotoquímica, como a princípio pode parecer, não se trata apenas do estudo das reações químicas provocadas pela luz. Na realidade, a fotoquímica abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde a sua criação até a sua eventual desativação de volta ao estado fundamental. Moléculas eletronicamente excitadas podem sofrer certo número de processos fotoquímicos primários de desativação: rearranjo, formação de radicais, isomerização, ionização, etc. Os produtos primários geralmente são formados com um excesso de energia: eletrônica (produto intermediário em seu estado excitado), vibracional, e translacional. Em muitos casos, os produtos finais das reações fotoquímicas são resultados de processos secundários térmicos ou reações "escuras" (reações que não necessitam de luz para ocorrer), os quais são resultados de produtos primários.

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

Em um processo foto-físico de desativação envolvendo um estado eletronicamente excitado ocorre a transferência de energia entre duas moléculas. Uma molécula doadora *D*, em um estado eletronicamente excitado *D**, pode transferir sua energia para uma molécula aceptora A. Neste processo, *D** é desativado (processo de foto-inibição) e o estado excitado *A** é produzido (processo de foto-sensitização). As Equações (1) e (2) mostram como este processo pode ser descrito.

$$D \xrightarrow{h\nu} D^* \qquad (1)$$

$$D^* + A \xrightarrow{h\nu} D + A^* \qquad (2)$$

Uma espécie *R* que recebeu energia (pela ação da luz) pode resultar em outros produtos (Equação (3)), caracterizando uma reação fotoquímica. No caso de haver a formação de um produto intermediário reativo *I*, produzido fotoquimicamente, este pode iniciar uma

reação térmica com outros compostos *Y* e resultar em outros produtos, havendo somente a primeira etapa fotoquímica, essa reação é chamada de reação foto-iniciada (Equação (4)).

$$R \xrightarrow{h\nu} R^* \longrightarrow Produto(s) \quad (3)$$

$$R \xrightarrow{h\nu} R^* \longrightarrow I + Y \longrightarrow Produto(s) \quad (4)$$

2.1.1 Leis da fotoquímica

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

> *"Somente a luz absorvida pelo sistema pode causar mudança química"*

A taxa de absorção é dada pela lei de Beer-Lambert, a qual mostra uma relação entre a luz que é transmitida através de uma substância e a concentração da substância, assim como também entre a transmissão e a longitude do corpo que a luz atravessa. Assim, de acordo com a equação de Beer-Lambert, a transmitância interna T (P/P_0) em uma reação homogênea isotrópica contendo uma substância simples, irradiada com uma luz monocromática, é dada pela Equação (5).

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-A} \quad (5)$$

A absorção espectral da substância $A = \varepsilon c\, l$, onde ε é o coeficiente de absorção molar, c é a concentração molar da substância e l é o caminho ótico percorrido. P_0 é a porção da luz que incide no meio e P a porção que é transmitida.

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

> *"Um quantum de luz é absorvido por molécula de absorvente que reage desaparecendo."*

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

Para expressar a eficiência de uma reação fotoquímica, é calculado o rendimento quântico Φ, definido pela Equação (6), podendo ser aplicado para qualquer processo, físico ou químico, que envolva absorção de luz.

$$\Phi = \frac{\Delta n}{N_a} \tag{6}$$

Onde Δn é o número de moléculas que reagem em um dado processo foto-físico ou fotoquímico e N_a é o número de fótons absorvidos pelo sistema.

O rendimento quântico pode ser expresso também na forma diferencial:

$$\Phi = \frac{dn/dt}{P_a} \tag{7}$$

Onde dn/dt é o número de moléculas que reagem em um determinado processo por unidade de tempo e P_a é o número de fótons absorvidos por unidade de tempo em um dado comprimento de onda.

2.1.2 Actinometria

A actinometria é um processo químico que permite determinar integralmente ou por unidade de tempo o número de fótons incidentes de um feixe de luz a partir de uma substância foto-sensível, chamada de actinômetro, de rendimento quântico conhecido (Braslavsky *et al.* 1996; Braun *et al.*, 1991). Em um actinômetro químico, a conversão fotoquímica está relacionada diretamente ao número de fótons absorvidos, devido à ação química da luz no meio ou por haver uma mudança reversível da substância química, decaimento ou formação de moléculas, modificando sua concentração ou suas propriedades espectrais. Assim, o cálculo do número de fótons incidentes pode ser feito a partir da medição da taxa de reação.

2.2 – Processos oxidativos avançados

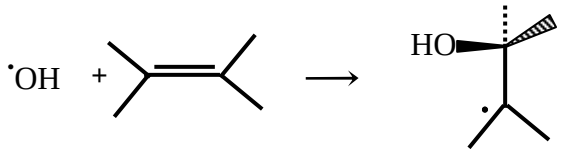
Os processos oxidativos avançados são tecnologias caracterizadas pela geração de radicais hidroxila, substâncias altamente reativas e não-seletivas, empregada na degradação de compostos orgânicos tóxicos presentes em um meio (como efluentes e solos).

Os radicais hidroxila possuem um elevado poder de oxidação (E^0 = 2,8 V), conforme mostrado na Tabela 2.1 (Pera-Titus *et al.*, 2004), e são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, podendo levar a uma completa mineralização destes compostos, ou seja, a formação de dióxido de carbono, água e sais inorgânicos, ou à conversão em produtos menos agressivos (Andreozzi *et al.*, 1999; Bolton *et al.*, 2001; Pignatello, 1992). Essa destruição dos poluentes e, conseqüentemente, não geração de resíduos tóxicos é uma das grandes vantagens dos POA, uma vez que métodos convencionais de tratamento de águas como a flotação, filtração e adsorção com carvão ativo são processos físicos de separação não destrutivos, ou seja, eles apenas retiram os poluentes, transferindo-os para outras fases, gerando com isso, depósitos concentrados, conforme explanado por Crittenden e colaboradores (1997a).

Tabela 2.1 – Potencial de oxidação/redução de alguns agentes oxidantes, em volt (V), em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH, E^0 = 0 V). (Adaptado de Pera-Titus *et al.*, 2004).

Agente Oxidante	**Potencial de Oxidação/Redução (V)**
Flúor (F_2)	3,03
Radicais Hidroxila ($^{\bullet}OH$)	2,80
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Permanganato de Potássio ($KMnO_4$)	1,67
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,50
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1,09

Os possíveis caminhos reacionais envolvendo o ataque dos radicais hidroxila a um composto orgânico são: a *adição eletrofílica* de um radical hidroxila (hidroxilação) a compostos orgânicos insaturados que contêm ligação π levando à formação de radicais orgânicos (Equação 8), a *abstração do hidrogênio* a partir da reação do radical hidroxila com um composto alifático saturado (Equação 9) e a *transferência de elétron* com a redução do radical hidroxila a um ânion hidroxila por um substrato orgânico (Equação 10) (Bossmann *et al*., 1998; Tang, 2004).



(8)

$$^{\bullet}OH + R{-}H \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (9)$$

$$^{\bullet}OH + R{-}X \rightarrow [R{-}X]^{+\bullet} + HO^{-} \quad (10)$$

A Figura 2.1 mostra o mecanismo reacional da degradação do fenol pelo reagente de Fenton, proposto por Zazo *et al*., 2005. O processo de degradação do fenol se inicia com a hidroxilação do anel aromático formando os dihidroxibenzenos. A ruptura do anel aromático do catecol leva à formação do ácido mucônico, o qual é oxidado a ácidos maléicos e fumáricos. O processo segue com a oxidação de todos os intermediários, formando o ácido fórmico e o ácido oxálico. O ácido fórmico e o ácido oxálico são oxidados a CO_2 e H_2O, contudo, o ácido oxálico possui um comportamento bem mais recalcitrante e pode permanecer em solução.

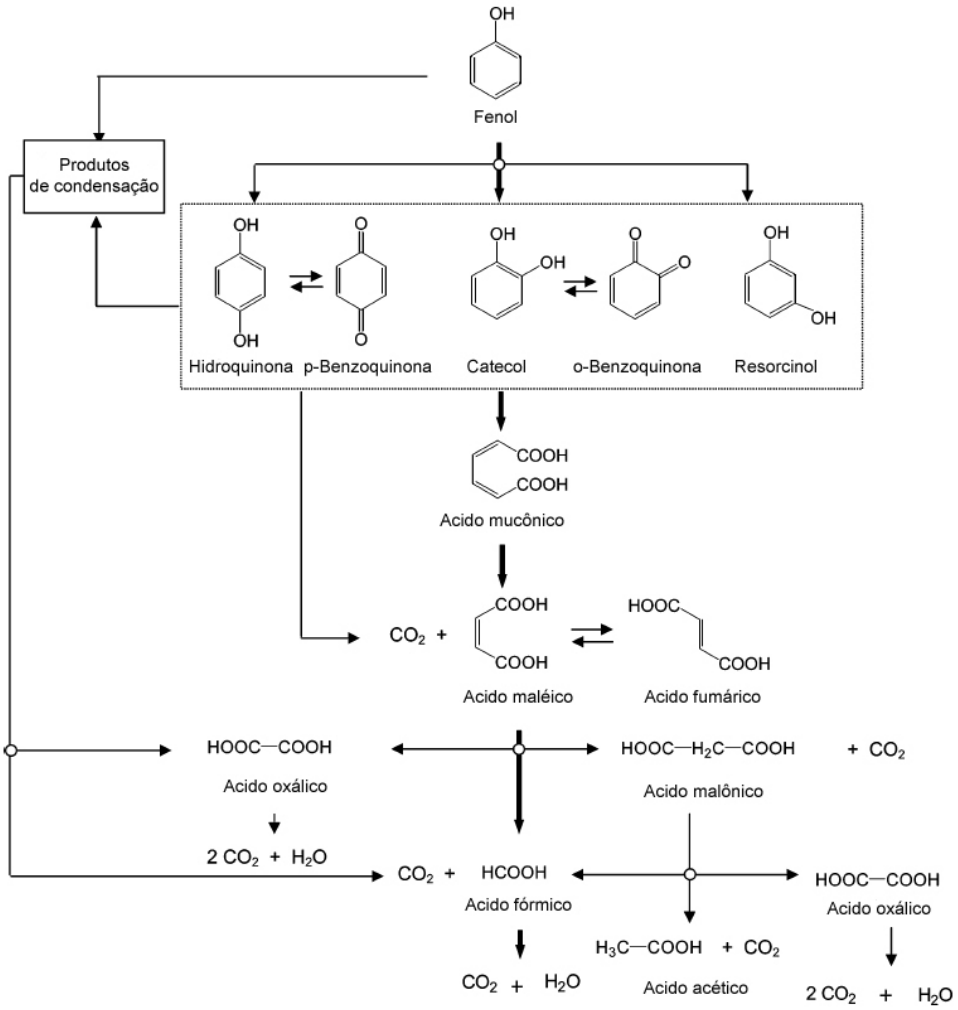


Figura 2.1 – Mecanismo reacional da oxidação do fenol (adaptado de Zazo *et al*., 2005)

Na grande maioria dos casos, o mecanismo de degradação dos contaminantes orgânicos pelos POA é bastante complexo, envolvendo diversos caminhos reacionais, o que dificulta a descrição fenomenológica do sistema. Esta dificuldade ainda é agravada quando se tem vários compostos no meio, como normalmente acontece em efluentes reais. Assim, a cinética completa de um ou mais componente pode ser substituído pela taxa de remoção da carga orgânica total presente no meio, como citado por Bolton *et al.* (2001).

O ataque dos radicais hidroxila aos substratos orgânicos pode sofrer interferência com a presença de algumas espécies químicas na água (ou oriundos do processo de mineralização), como os íons carbonato e bicarbonato (Andreozzi *et al.*, 1999). Estes íons podem reagir com os radicais hidroxila (Equações (11) e (12)), competindo assim com os substratos orgânicos pelos radicais hidroxila.

$$HO^{\bullet} + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{\bullet -} + H_2O \quad (11)$$

$$HO^{\bullet} + CO_3^{2-} \rightarrow CO_3^{\bullet -} + HO^- \quad (12)$$

Os radicais hidroxila podem ser gerados a partir de diversos POA, possibilitando dessa forma, aplicar um processo mais indicado para cada condição específica de tratamento. Os POA podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos como citado por Huang *et al*. (1993). Domènech *et al*. (2001) apresentaram esta classificação em termos do uso ou não da luz no processo. A Tabela 2.2 mostra a classificação baseada em ambos os autores.

Tabela 2.2 – Tipos e classificação dos processos oxidativos avançados.

Não-fotoquímicos	Fotoquímicos
Processos Homogêneos	
• Ozonização em meio alcalino (O_3/HO^-) • Ozonização com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2) • Fenton (Fe^{2+} ou Fe^{3+}/H_2O_2) • Oxidação eletroquímica • Descarga eletrohidráulica - ultrassom • Oxidação úmida • Oxidação com água supercrítica	• Fotólise direta da água com luz UV no vácuo (UVV) • UV/H_2O_2 • UV/O_3 • $UV/O_3/H_2O_2$ • Foto-Fenton (Fe^{2+} ou $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$)
Processos Heterogêneos	
• Oxidação úmida catalítica	• Fotocatálise heterogêna: ZnO/UV, SnO_2/UV, TiO_2/UV, TiO_2/H_2O_2/ UV

Os POA são processos caros devido aos custos com reagentes, como H_2O_2 e O_3, e energia elétrica, caso seja aplicada radiação UV. Por isto, eles são considerados como tratamento alternativo de efluentes aos quais não possa ser aplicado o tratamento biológico.

Outro aspecto significante refere-se à carga de poluentes presentes no efluente, regularmente expressa em termos de demanda química de oxigênio (DQO). O uso destes processos é indicado somente em efluentes com uma DQO abaixo de 5 $g \cdot l^{-1}$, uma vez que um índice de DQO mais elevado necessitaria de um consumo muito grande de reagentes, inviabilizando o tratamento (Andreozzi *et al*., 1999).

Para efluentes com alta carga orgânica, faz-se necessário a utilização de um processo de pré-tratamento para redução desta carga, como coagulação e floculação (Rivas *et al*., 2004). Em contrapartida, os POA têm a vantagem de poder ser aplicado no tratamento de

águas contaminadas com baixíssima carga orgânica (em ppb) e que contenham compostos orgânicos dissolvidos de difícil remoção.

Uma forma de reduzir os custos dos POA é utilizá-lo como um tratamento preliminar para reduzir a toxicidade seguida de um tratamento biológico. Esta opção tem se mostrado bastante interessante do ponto de vista econômico e já vem sendo estudada por diversos autores (Ballesteros *et al*., 2008; Chamarro *et al*., 2001; García-Montaño *et al*., 2008; Lucas *et al*., 2007; Malato *et al*., 2007; Pérez-Moya *et al*., 2007).

2.2.1 – Fotólise direta da água com luz ultravioleta no vácuo (UVV)

A fotólise direta consiste na dissociação de uma molécula a fragmentos, em meio aquoso, induzida pela luz (Pera-Titus *et al*., 2004; Braun *et al*., 1993). Para que ocorra a formação de radicais hidroxila a partir da fotólise da água (Equação (13)) é necessário aplicar a radiação ultravioleta de comprimento de onda menor que 190 nm. As lâmpadas capazes de emitir esta radiação são as especiais de xenônio dopadas com halogênios (λ = 172 nm). Além disto, a irradiação total incidente é absorvida dentro de uma camada muito estreita ao redor do poço da lâmpada (Litter, 2005).

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} HO^{\bullet} + H^{\bullet} \qquad (13)$$

A grande vantagem deste processo é que não é necessário adicionar nenhum reagente ao sistema, pois a fonte de radicais hidroxila é a própria água. Contudo, possui várias limitações como a necessidade de alta energia associada com radiação UV de comprimentos de ondas menores do que 190 nm e o uso de lâmpadas e filtros especiais, o que torna o emprego desse processo extremamente caro (López *et al*., 2000).

2.2.2 – H_2O_2/UV

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um forte oxidante (vide Tabela 2.1) aplicado, entre outras finalidades, na redução de baixos níveis de poluentes presentes em efluentes, conforme citado por Neyens & Baeyens (2003). Contudo, o uso individual do H_2O_2 não é eficiente na oxidação de materiais mais complexos e recalcitrantes com baixa taxa reacional. O emprego do H_2O_2 torna-se mais eficaz quando atua combinado com outros reagentes ou fontes de

energia capazes de dissociá-lo para gerar radicais hidroxila, os quais atuarão como agentes oxidantes. Com a irradiação de UV em comprimentos de onda menores do que 300 nm, o H_2O_2 pode decompor-se e gerar radicais hidroxila, conforme a Equação (14).

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet} \qquad (14)$$

A fotólise do H_2O_2 normalmente é obtida com lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa ou média pressão, ambas de alta intensidade para aumentar a taxa de reação e reduzir a quantidade de H_2O_2 necessário. Quase 50% da energia consumida são perdidas na forma de calor ou nas emissões de comprimentos de onda menores do que 185 nm, as quais são absorvidas pela jaqueta de quartzo presente nos reatores fotoquímicos convencionais (Litter, 2005). A lâmpada germicida é uma alternativa mais barata bastante utilizada, contudo, a eficiência do processo é menor, devido à mesma emitir numa faixa de 100 a 280 nm, com região máxima em 253,7 nm, e a absorção do H_2O_2 máxima em 220 nm.

As vantagens de se utilizar o processo H_2O_2/UV podem ser atribuídas ao reagente (H_2O_2) ser totalmente solúvel em água, não haver nenhuma limitação de transferência de massa, ser uma fonte efetiva de $HO^{\bullet}$, além de não necessitar de um processo de separação posterior ao tratamento (Gogate & Pandit, 2004b; Litter, 2005).

O pH de operação deve ser baixo (pH < 4) para anular o efeito de espécies seqüestradoras de radicais, especificamente iônicas como íons carbonato e bicarbonato, conduzindo a uma melhor taxa de degradação.

2.2.3 – Fenton e foto-Fenton

O reagente de Fenton, uma solução de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, foi descoberto pelo engenheiro químico Henry John Horstman Fenton (1854-1929), reportando em 1894 que esta solução em meio ácido possuía um alto poder oxidante (Machulek Júnior, 2007; Fenton, H. J. H., 1894). No entanto, Huang e *et al*. (1993), citados por Neyens & Baeyens (2003), mencionaram que a aplicação do reagente de Fenton como um processo de oxidação para destruição de compostos orgânicos tóxicos só foi feita na década de 60. Há várias controvérsias a respeito do mecanismo reacional envolvendo a reação de Fenton. A reação clássica de Fenton interpretada por Haber & Weiss (1934), como citados por Bossmann e colaboradores (1998), consiste na combinação aquosa de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}), em meio ácido, levando à decomposição do H_2O_2 em um íon

hidroxila e um radical hidroxila, e a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+}, como apresentado na Equação (15).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{-} \quad (15)$$

As espécies Fe^{2+} e Fe^{3+}, apresentadas de forma simplificada, tratam-se dos complexos aquosos $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{+}$, que com o H_2O_2 forma o complexo $[Fe(OH)(H_2O_2)(H_2O)_4]^{+}$, e $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, respectivamente, como apresentado por Bossmann e colaboradores (1998).

Como mostrado por Walling & Weill (1974), o Fe^{3+} formado na Equação (15) pode reagir com o H_2O_2 presente no meio, sendo reduzido novamente a Fe^{2+} e formando o radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$), conforme a Equação (16). Essa reação, referida por Neyens e Baeyens (2003) como Fenton-*like*, acontece de forma mais lenta do que a Equação (15), como citado por Pignatello (1992). O Fe^{3+} ainda reage com o $HO_2^{\bullet}$, também reduzindo a Fe^{+2}, segundo a Equação (17).

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrows [Fe\cdots OOH]^{2+} + H^{+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \quad (16)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^{+} \quad (17)$$

A taxa inicial de degradação utilizando o Fe^{3+} é muito mais baixa do que utilizando o Fe^{2+}, como mencionado por Safarzadeh-Amiri *et al.* (1997) e mostrado por Wang (2008).

O pH ideal da reação de Fenton constatado em diversos trabalhos (Benitez *et al.*, 2001; Gallard *et al*., 1998; Guedes *et al*., 2003; Lin & Lo, 1997; Pignatello, 1992) é 3, sendo este, portanto, considerado o pH de operação. Em pH muito baixo (pH <2,5), ocorre a formação de complexos, como o $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, que reagem mais lentamente com o H_2O_2 do que o $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{+}$, produzindo menos quantidade de radicais hidroxila, diminuindo, assim, a eficiência do sistema (Gallard *et al*., 1998). Em pH básico, o ferro reage com os íons de hidróxido (HO^{-}), precipitando em hidróxido de ferro ($Fe(OH)_2$ ou $Fe(OH)_3$), que não reage com o H_2O_2, conseqüentemente, não havendo a reação de Fenton. Portanto, faz-se necessário um ajuste do pH do efluente a ser tratado antes de adicionar os reagentes de Fenton.

É importante estabelecer previamente a relação ótima de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio. Quando se utilizam concentrações de íons ferrosos maiores do que de peróxido de hidrogênio os radicais hidroxila gerados pela Equação (15) podem reagir com os íons ferrosos em excesso, conforme Equação (18), diminuindo o ataque dos radicais hidroxila ao substrato orgânico (Neyens e Baeyens, 2003). Guedes *et al*. (2003) constataram que, apesar da razão

1:2 de $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ apresentar uma taxa maior de degradação, usualmente, é recomendado utilizar a razão 1:5, que apresenta resultados próximos, consumindo menos reagente.

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-} \quad (18)$$

Na maioria dos casos, a reação de Fenton isolada não é capaz de degradar os compostos orgânicos de forma eficaz mineralizando-os. A reação de Fenton é efetiva até o momento em que todo Fe^{2+} presente no meio é oxidado a Fe^{3+}, interrompendo assim a geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, a degradação dos compostos orgânicos.

Apesar de ser bastante estudado e obter bons resultados no tratamento de efluentes, a reação de Fenton teve seu reconhecimento como uma poderosa ferramenta para degradar compostos orgânicos quando foi adicionada radiação ultravioleta ao sistema e aplicado no tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos tóxicos por Pignatello (1992) no começo da década de 90. Este foi um ponto de partida para diversos estudos relacionados à aplicação do processo foto-Fenton (Bolton *et al*., 2001; Celin *et al.*, 2003; Derbalah *et al.*, 2004; Durán *et al.*, 2008; Emilio *et al.*, 2002; Fallmann *et al.*, 1999; Gernjak *et al*., 2003; Kavith & Palanivelu, 2004; Maletzky & Bauer, 1998; Moraes *et al., 2004;* Oliveros *et al.*, 1997; Pérez-Moya *et al.*, 2007; Rodríguez *et al.*, 2005; Sýkora *et al*., 1997; Xu *et al.*, 2007).

Segundo Pignatello (1992), a irradiação UV acelera fortemente a taxa de degradação de poluentes orgânicos do reagente de Fenton, que tem a vantagem de ser sensível à radiação UV-visível para comprimentos de onda menores do que 410 nm. Nestas condições, a fotólise dos complexos de Fe^{3+} permite a regeneração do Fe^{2+} e a ocorrência da reação de Fenton, se houver H_2O_2 disponível. A espécie dominante (entre pH 2,5–3,5) no processo foto-Fenton é o complexo férrico $Fe(OH)^{2+}$ (forma simplificada de representar o complexo aquoso $Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$), sendo a fotólise deste complexo (Equação (19)) a maior fonte de radicais hidroxila (Faust & Hoigné, 1990). Outras espécies foto-reativas também estão presentes no meio reacional, como o $Fe_2(OH)_2^{4+}$ e o $Fe(OH)_2^{+}$, podendo levar à formação de radicais hidroxila (Faust & Hoigné, 1990). A Figura 2.2 mostra a especiação destes complexos de Fe (III) em função do pH feita por Gallart *et al.*, 1999, indicando o pH ótimo para formação do complexo $Fe(OH)^{2+}$ próximo de 3. A Figura 2.3 mostra as curvais espectrais dos complexos $Fe(OH)^{2+}$ e $Fe_2(OH)_2^{4+}$ realizada por Faust & Hoigné, 1990, na qual é mostrada a formação dos complexos foto-reativos do processo foto-Fenton para comprimentos de onda maiores do que 300 nm, abrangendo a região UV-visível, propícia à aplicação da radiação solar.

$$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} \quad (19)$$

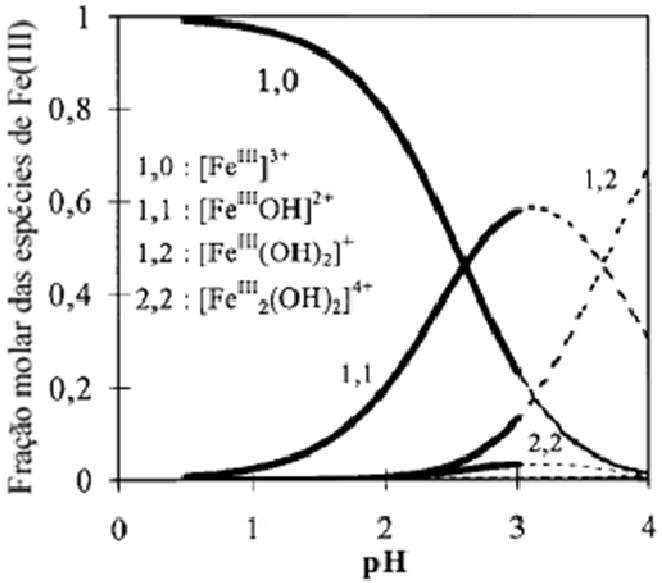


Figura 2.2 – Especiação dos complexos de Fe(III) em água solução aquosa ácida em função do pH (adaptado de Gallard *et al*., 1999).

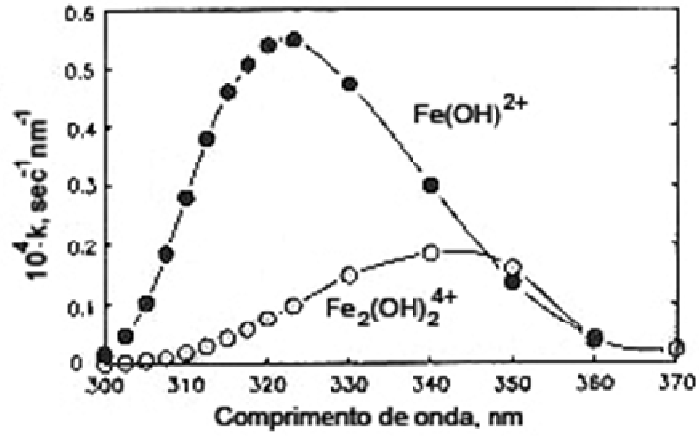


Figura 2.3 – Curvas espectrais dos complexos $Fe(OH)^{2+}$ e $Fe_2(OH)_2{}^{4+}$.
(adaptado de Faust & Hoigné, 1990).

Assim, os íons ferrosos regenerados pela Equação (19), podem reagir novamente com o H_2O_2 em solução (Equação (15)) para gerar mais radicais hidroxila, criando um ciclo fotocatalítico do sistema Fe^{2+}/Fe^{3+}. Com o emprego da radiação, reduz-se bastante a concentração de íons ferrosos necessária, comparado à reação de Fenton (na ausência de luz).

Malato *et al*. (2002) citam ainda como vantagem do processo foto-Fenton, a alta profundidade de penetração da luz e o intenso contato entre poluente e o agente oxidante, por se tratar de um processo homogêneo.

As desvantagens do processo foto-Fenton estão associadas aos baixos valores de pH requeridos (normalmente abaixo de 4) e a necessidade de remoção de ferro após a reação. Porém, a remoção do ferro pode não ser necessária caso o mesmo seja utilizado em concentrações abaixo do limite de descarte estabelecidas pelas leis regulamentadoras.

É importante conhecer previamente as características físico-químicas do efluente a ser tratado por este processo porque algumas substâncias ou íons inorgânicos, como Cl^-, SO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ /HPO_4^{2-}, presentes no efluente ou mesmo adicionados como reagente ($FeSO_4$, $FeCl_3$, HCl, H_2SO_4) podem interferir no mecanismo reacional do sistema de Fenton e foto-Fenton, inibindo o processo degradativo, conforme ressaltado por De Laat *et al*. (2004) e constatado por Nadtochenko & Kiwi (1998). De Laat *et al*. (2004) citam como possíveis causas destes efeitos, as reações de complexação dos íons inorgânicos com o Fe^{2+} ou Fe^{3+} e as reações com os radicais hidroxila que levam à formação de radicais inorgânicos menos reativos ($Cl_2^{\bullet-}$ e $SO_4^{\bullet-}$). Machulek Jr *et al*. (2007) constataram que a formação do ânion radical $Cl_2^{\bullet-}$ devido à presença de íons cloretos no meio reacional, pode ser evitada com o controle do pH durante o período de reação, mantendo-o em 3, uma vez que o processo de degradação de um substrato orgânico pelo processo foto-Fenton leva à formação de ácidos e conseqüente redução do pH. Isso ocorre porque a diminuição do pH para valores menores do que 2,5, na presença de íons cloretos, aumenta a formação de complexos de cloreto férrico ($FeCl^{2+}$ e $FeCl_2^+$), que também sofrem fotólise, e diminuição do $Fe(OH)^{+2}$ (principal fonte de radicais hidroxila no processo foto-Fenton), além da formação do ânion radical $Cl_2^{\bullet-}$, que pode reagir com o Fe^{2+} (oxidando-o a Fe^{3+} sem haver formação de radicais hidroxila) e o substrato orgânico.

Uma das principais vantagens na aplicação do processo foto-Fenton em comparações com os outros processos oxidativos, consiste no aproveitamento da radiação solar em seu processo reacional. Neste caso, segundo Machulek Júnior (2007), na presença de íons oxalato ($C_2O_4^{2-}$), o Fe^{3+} presente no meio aquoso pode formar o complexo $[Fe(C_2O_4)]^+$ (Equação (20)), que absorve luz em comprimentos de onda menores que 570 nm (boa parte do espectro solar UV-visível).

$$2[Fe(C_2O_4)]^+ \xrightarrow{h\nu} 2Fe^{2+} + C_2O_4^{2-} + 2CO_2 \qquad (20)$$

A possibilidade de usar a radiação solar representa uma enorme economia do ponto de vista energético, uma vez que não haverá necessidade de utilizar lâmpadas. O desenvolvimento de plantas pilotos para tratamento de efluente que utilizam reatores solares aplicado aos processos oxidativos avançados tem sido um dos grandes focos de pesquisa na área (Blanco *et al.*, 1999; Dillert *et al.*, 1999; Gernjak *et al*., 2006; Kositzi *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2002; Malato *et al.*, 2003; Momani *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2007).

2.2.4 – Uso do ozônio (O_3)

Outra forma de gerar radicais hidroxila é através do uso do ozônio. Um dos usos da ozonização que vem crescendo bastante nos últimos tempos é na desinfecção da água para consumo, uma vez que seu mecanismo de ação não produz compostos clorados que podem ser originados no processo de desinfecção com cloro (Augugliaro *et al*., 2006). Contudo, sua aplicação no tratamento de efluentes é limitada devido à alta demanda de energia para gerar o ozônio (Pera-Titus *et al*., 2004). Além disso, a eficiência do ozônio é extremamente dependente da transferência de massa gás-liquído, a qual é dificultada pela baixa solubilidade do ozônio em meio aquoso, conforme mencionaram Gogate & Pandit (2004a).

O ozônio possui um potencial de oxidação elevado (2,07 V), podendo reagir, de forma lenta, diretamente com um substrato orgânico (Augugliaro *et al*., 2006). Porém, o uso do ozônio só é caracterizado como um POA quando o mesmo se decompõe para gerar radicais hidroxila (Equação (21)), podendo ser catalisado por íons hidroxila (HO^-), em meio alcalino ou por cátions de metais de transição (Augugliaro *et al*., 2006; Pera-Titus *et al*., 2004; Straehelin & Hoigné, 1985).

$$2O_3 + 2H_2O \rightarrow 2HO^{\bullet} + O_2 + 2HO_2^{\bullet} \qquad (21)$$

Sozinho, o ozônio não apresenta uma boa eficácia na degradação dos compostos orgânicos, podendo não atingir os índices de redução da carga orgânica de interesse. Essa eficiência no processo de degradação é aprimorada quando o ozônio é usado combinado com o H_2O_2, a luz ultravioleta ou o ultrassom.

Com a adição do peróxido de hidrogênio ao sistema de ozonização há um aumento significativo no processo de degradação dos compostos orgânicos, agindo de forma direta e indireta na oxidação destes compostos. De acordo com Huang *et al*. (1993), citado por

Augugliaro *et al*. (2006), o H_2O_2 induz a decomposição do O_3 pela transferência de elétron através de uma reação que pode ser encarada como uma ativação do H_2O_2 pelo O_3, Equação (22), através de um mecanismo mostrado de forma simplificada nas Equações (23-30) subseqüentes.

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + O_2 + HO_2^{\bullet} \quad (22)$$

$$H_2O_2 \leftrightarrows HO_2^{-} + H^{+} \quad (23)$$

$$HO_2^{-} + O_3 \rightarrow O_3^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} \quad (24)$$

$$HO_2^{\bullet} \leftrightarrows O_2^{\bullet -} + H^{+} \quad (25)$$

$$O_2^{\bullet -} + O_3 \rightarrow O_3^{-} + O_2 \quad (26)$$

$$O_3^{\bullet -} + H^{+} \rightarrow HO_3^{\bullet} \quad (27)$$

$$HO_3^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet} + O_2 \quad (28)$$

$$O_3 + HO^{\bullet} \rightarrow O_2 + HO_2^{\bullet} \quad (29)$$

$$O_3 + HO_2^{\bullet} \rightarrow 2\,O_2 + HO^{\bullet} \quad (30)$$

Wang *et al*. (2002) citaram que, ao mesmo tempo, o peróxido de hidrogênio pode reagir com ânion radical superóxido $O_2^{\bullet -}$ para produzir outro radical hidroxila, conforme Equação (31).

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow HO^{\bullet} + OH^{-} + O_2 \quad (31)$$

O processo O_3/UV consiste basicamente na irradiação UV (254 nm) em um sistema aquoso saturado com ozônio produzindo H_2O_2 (Equação (32)), o qual também sofrerá ação da radiação UV, produzindo radicais hidroxila (Andreozzi *et al*., 1999), conforme a Equação 14. Neste processo, com a formação do peróxido de hidrogênio, dar-se um novo caminho reacional para geração de outros radicais hidroxila (Equações (22-30)), criando assim, um efeito sinérgico que abrange a ozonização direta, a fotólise direta e a decomposição do radical hidroxila (Agustina *et al*., 2005; Wang *et al*., 2002).

$$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2O_2 + O_2 \quad (32)$$

Ainda combinando com outras técnicas, o emprego do ultrassom ao ozônio também pode potencializar a geração de radicais hidroxila, pois a turbulência criada pela corrente

acústica induzida pelo ultrassom reduz as limitações da transferência de massa (Gogate & Pandit, 2004a).

2.2.5 – Foto-catálise heterogênea

Os primeiros estudos aplicados ao uso da foto-catálise na presença de um catalisador semicondutor para degradação de um poluente orgânico foram feitos no começo da década de 80 por, entre outros, Pruden & Ollis (1983), como citado por Alfano e colaboradores (2000), e desde então esse processo tem sido um dos principais focos de estudos entre os processos oxidativos avançados (Alfano *et al.*, 1997; Bhatkhande *et al.*, 2003; Bockelmann *et al.*, 1995; Crittenden *et al.*, 1997b; Curcó *et al.*, 1996; Fujishima *et al.*, 2000; Fujishima *et al.*, 2007; Goslich *et al.*, 1997; Kositzi *et al.*, 2004; Ljubas, 2005; McLoughlin *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2002; Rodríguez *et al.*, 1996; Romero *et al.*, 1999; Salah *et al.*, 2004; Serpone, 1997; Sichel *et al.*, 2007).

O princípio da foto-catálise heterogênea baseia-se na ativação de um material particulado semicondutor (CdS, TiO_2, ZnO, WO_3 *etc*.) pela ação de radiação de comprimento de onda apropriado. Essa ativação é conseguida com a absorção de fótons (energia) pela partícula do semicondutor com energia suficiente para promover a condução de um elétron (e^-) de sua banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (transição, esta, chamada de g*ap* de energia), criando uma vacância (h^+) na banda de valência que atuarão como sítios oxidantes (Serpone, 1997). Segundo Alfano *et al*. (1997), o dióxido de titânio (TiO_2) na forma cristalina anatásio é o material mais indicado usado nos processos fotocatalíticos de tratamento de águas, levando em consideração a toxicidade, resistência à foto-corrosão, disponibilidade, eficiência catalítica e custo. O TiO_2 absorve radiação em comprimentos de onda menores do que 400 nm (que permite a utilização da luz solar), sendo capazes de formar pares e^-–h^+ (Equação (33)), os quais podem se recombinar (Goslich *et al.*, 1997).

$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} TiO_2\ (e^-_{BC} + h^+_{BV}) \qquad (33)$$

Após a formação destes pares e^-–h^+, ocorre uma recombinação dos mesmos no catalisador, adsorvendo as moléculas de água e íons hidroxila presentes no meio. Estes atuarão como doadores de elétrons, gerando radicais hidroxila no espaço disponível h^+

(vacância) do catalisador (Minero *et al.*, 1996; Alfano *et al.*, 1997) conforme mostrado nas Equações (34-35).

$$h^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+ \quad (34)$$

$$h^+ + HO^- \rightarrow HO^\bullet \quad (35)$$

Oxigênio dissolvido, presente ou adicionado no meio, pode atuar como aceptor de elétrons, gerando o íon superóxido (Equação (36)) e desencadeando uma série de reações que podem levar à formação de radicais hidroxila (Valente *et al.*, 2005). Segundo Bockelmann e colaboradores (1995), a adição de peróxido de hidrogênio também pode favorecer o processo, uma vez que o mesmo, assim como o oxigênio, pode atuar como aceptor de elétrons disponíveis no sistema, gerando radicais hidroxila conforme a Equação (37).

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^- \quad (36)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow HO^\bullet + HO^- \quad (37)$$

A Figura 2.4 mostra o mecanismo reacional envolvendo os elétrons e as vacâncias (h^+) produzidos pela luz UV, que podem migrar para superfície da partícula de TiO_2 (anatásio), onde eles reagem com o oxigênio adsorvido, a água, os íons hidróxidos ou as espécies orgânicas, via transferência de elétrons (Quina *et al*., 2004).

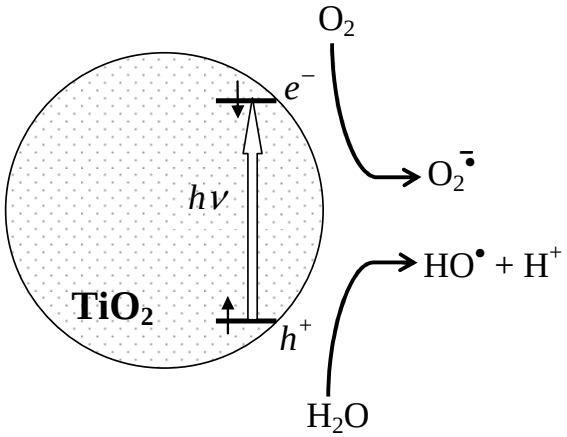


Figura 2.4 – Representação esquemática do mecanismo básico da foto-catálise do TiO_2. (Adaptado de Quina *et al*., 2004).

2.2.6 – Uso do Ultrassom

A irradiação ultra-sonora (sonicação) de um meio líquido induz à cavitação eletro-hidráulica, que é um fenômeno de formação, crescimento e subseqüente colapso de micro-bolhas ou cavidades, liberando uma grande quantidade de energia (Gogate & Pandit, 2004a). Este processo reacional desencadeado pelo ultrassom é chamado sonoquímica. A degradação dos poluentes orgânicos voláteis pode ocorrer a partir da decomposição devido à pirólise direta que ocorre dentro da bolha de cavitação, enquanto que compostos com alta pressão de vapor podem ser decompostos pelo ataque de radicais hidroxila que são formados com a dissociação térmica da água ocorrida durante o colapso das bolhas formadas pela cavitação (Hoffmann *et al.*, 1996; Liang *et al.*, 2007; Tang, 2004), conforme mostrado na Equação (38).

$$H_2O \xrightarrow{\Delta} H^{\bullet} + HO^{\bullet} \qquad (38)$$

O ultrassom pode ser empregado juntamente com outras técnicas como a foto-catálise e a ozonização. O efeito sinergético de sua combinação com o ozônio (ultrassom/O_3) pode ser observado quando o ataque dos radicais hidroxila é o mecanismo controlador e a taxa de geração dos radicais hidroxila devido à ação ultra-sônica ser relativamente pequena (Gogate & Pandit, 2004b). A aplicação do ultrassom associado à foto-catálise também se mostra bastante interessante. A eficiência da foto-cátalise é bastante comprometida quanto a seu uso prolongado, devido à absorção de contaminantes na superfície do catalisador que bloqueiam a radiação UV nos sítios ativos, sendo necessária, assim, uma operação de limpeza do catalisador. As micro-correntes acústicas produzidas pelo ultrassom são capazes de limpar a superfície dos catalisadores (como o TiO_2), mantendo os sítios dos catalisadores muito mais ativos. Gogate & Pandit (2004b) ainda citam várias outras vantagens de se aplicar o ultrassom à foto-catálise como, o aumento da transferência de massa dos reagentes e produtos na superfície do catalisador e na solução e a indução dos radicais intermediários que participam da destruição dos compostos orgânicos pela cavitação.

2.2.7 – Oxidação eletroquímica

Segundo Brillas *et al*. (1998), os processos eletroquímicos podem produzir radicais hidroxila por dois meios: a oxidação anódica (forma direta) e a oxidação eletroquímica mediada (forma indireta). Na oxidação anódica o radical hidroxila é gerado no anodo (Pt, PbO_2, dopado com SnO_2 *etc*.) de uma célula eletroquímica a partir da oxidação da água

(Equação (39)). Na oxidação eletroquímica mediada, espécies químicas, como o H_2O_2, são continuamente geradas no catodo pela redução de 2 elétrons de oxigênio dissolvido, como mostrado na Equação (40) (Brillas & Casado, 2002).

$$H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H^+ + e^- \quad (39)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (40)$$

O peróxido de hidrogênio gerado pode servir como reagente para o sistema de Fenton, com a adição de ferro, levando a formação de radicais hidroxila (Equação (15)). Este processo no qual o peróxido de hidrogênio da reação de Fenton é gerado eletroquimicamente é chamado de processo Eletro-Fenton (Brillas & Casado, 2002). Oturan & Brillas (2007) citaram que o Fe^{3+} obtido com a reação de Fenton ou adicionado na solução pode ser continuamente reduzido a Fe^{2+}, criando um processo de catálise eletroquímica, como mostrado na Equação (41).

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad (41)$$

O poder oxidativo do sistema ainda pode ser aumentado com a introdução da radiação ultravioleta para auxiliar na redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} (Equação (19)), como mostrado por Wang e colaboradores (2008), consistindo de uma combinação de técnicas conhecida como processo foto-eletro-Fenton.

Segundo Saltmiras & Lemley (2002), o tratamento eletroquímico de Fenton também pode ser empregado a partir de uma célula eletroquímica com eletrodos de ferro (catodo e anodo), na qual o anodo tem a função de ceder ferro para a solução e o catodo de operar como um eletrodo inerte para redução da água, conforme as Equações (42 e 43). O Fe^{2+} cedido pelo catodo atua na reação de Fenton (Equação (15)), com a adição do peróxido de hidrogênio no sistema.

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (42)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^- \quad (43)$$

Uma das desvantagens deste processo é que, devido à formação de íons hidróxido no catodo, o meio no qual este processo é aplicado fica próximo do pH neutro, o qual não é

adequado à reação de Fenton. Além disso, são formados sólidos na solução devido à precipitação de hidróxidos de ferro (Saltmiras & Lemley, 2002).

2.2.8 – Oxidação úmida e oxidação com água supercrítica

A oxidação úmida (WAO – *wet air oxidation*) é uma tecnologia ecologicamente segura para o tratamento de águas contendo poluentes orgânicos (Zerva *et al.*, 2003). Esta técnica permite a oxidação dos poluentes a partir do oxigênio dissolvido na água, sob elevadas condições de pressão (10-220 bar) e temperatura (150-370 ºC), levando à formação de radicais hidroxila (Domènech; Jardim; Litter, 2001; Rivas *et al.*, 1998). A oxidação com água supercrítica (SCWO – *Supercritical Water Oxidation*) consiste em submeter a água a condições de temperatura e pressão superiores ao seu ponto crítico (acima de 374 ºC e 221 bar, respectivamente). Esta técnica obtém resultados rápidos, porém requer uma elevada demanda energética e, conseqüentemente, um alto custo operacional.

A oxidação úmida pode ter sua eficiência melhorada com a presença de catalisadores homogêneos (como sais de Cu^{2+}) e heterogêneos (MnO_2, CuO, Fe_2O_3 *etc.*) na reação, como citado por Domènech *et al*. (2001), sendo conhecida por oxidação úmida catalítica (CWAO – Catalytic wet air oxidation).

2.3 – Reatores fotoquímicos

Para aplicação dos POA que utilizam a radiação UV no mecanismo reacional, é necessária a utilização de reatores fotoquímicos. Há diversos tipos de reatores fotoquímicos, que podem variar seu formato de acordo com a fonte de luz utilizada e configuração desejada. Os reatores fotoquímicos podem ser classificados quanto à fonte de emissão da radiação UV, que pode ser emitidas pelo sol (reatores solares) ou por lâmpadas (reatores de lâmpada).

O projeto e a construção de um reator fotoquímico dependem de diversos fatores como a escolha dos materiais, o tipo de refletores, a geometria, tipo de fonte de luz e sistema de refrigeração, caso necessário (Braun *et al.*, 1991).

2.3.1 – Fonte de radiação

2.3.1.1 – Radiação emitida por lâmpadas

A escolha da fonte de luz para um POA é feita, principalmente, de acordo com o espectro de emissão da lâmpada, levando em consideração o espectro de absorção dos reagentes utilizados para cada tipo de processo (Braun *et al*., 1991). Outros fatores que também podem influir na escolha são a intensidade de emissão (potência) da lâmpada, a economia energética e o formato da lâmpada.

Os tipos de fontes de luz encontradas são: lâmpadas de arco (gera luz através de um arco elétrico, contendo um gás, entre dois eletrodos de carbono), lâmpada incandescente (a luz é gerada pela produção de calor proveniente do aquecimento de um filamento), lâmpada fluorescente (uma descarga elétrica na fase gasosa contida na lâmpada fornece a energia necessária para gerar luz) e laser (o feixe de luz é gerado pela emissão estimulada de radiação). As lâmpadas de arco contendo vapor de mercúrio ainda podem ser divididas em lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa (emitindo predominantemente em 253,7 nm), média (com comprimentos de onda em 366 nm dominante) e alta pressão (com comprimentos de onda de 436 e 546 nm em maiores intensidades). A Figura 2.5 mostra os espectros de emissão dominantes para alguns tipos de lâmpada.

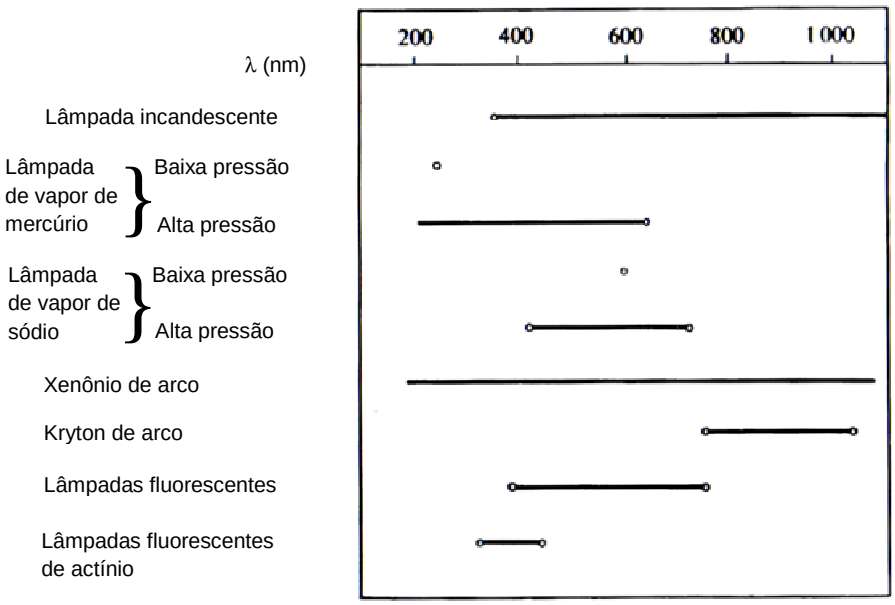


Figura 2.5 – Espectro de emissão dominante de fontes de luz.
(Adaptado de Braun *et al*., 1991).

Dentre as lâmpadas mais comumente utilizadas em reatores fotoquímicos aplicados aos processos oxidativos avançados estão as lâmpadas de vapor de mercúrio de média e alta pressão, as lâmpadas fluorescente de luz negra e germicida, além de casos específicos como as lâmpadas especiais de xenônio dopadas com halogênio para emprego na fotólise direta da água, na qual é necessário o uso de radiação ultravioleta de comprimento de onda menor que 190 nm. A luz negra é conhecida como radiação UVA (ultravioleta A), com emissão de radiação entre 320 e 400 nm. A germicida é conhecida pela radiação UVC (ultravioleta C), possuindo um espectro de emissão entre 100 e 280 nm, com pico em 253,7 nm.

A potência da lâmpada é importante na escolha da fonte de luz, pois determina a taxa de fótons emitida e, conseqüentemente, a taxa com que ocorre a reação fotoquímica para um reagente específico. A potência recebida por uma superfície (como um reator fotoquímico) é dado pela irradiância (densidade de potência) E_e, sendo definida como potência por unidade de área da superfície (W m^{-2}), conforme a Equação (44).

$$E_e = \frac{dP}{dA} \tag{44}$$

2.3.1.2 Radiação solar

Quando a radiação solar atravessa a atmosfera, uma parte da energia incidente é removida pela absorção ou espalhada pelas moléculas, nuvens e aerossóis, presentes na atmosfera. A radiação com comprimentos de onda menor do que 300 nm é filtrada por moléculas como ozônio, nitrogênio e oxigênio. A parte da radiação da região do infravermelho (700 – 10^6 nm) é absorvida pela água e CO_2. A Figura 2.6 apresenta os espectros de radiação eletromagnética da radiação solar, assumindo a hipótese de aproximação de um corpo negro com temperatura próxima de 5600 K. A região do visível apresenta-se como uma janela atmosférica, pois não ocorrem bandas de absorção neste intervalo espectral (Echer *et al.*, 2006).

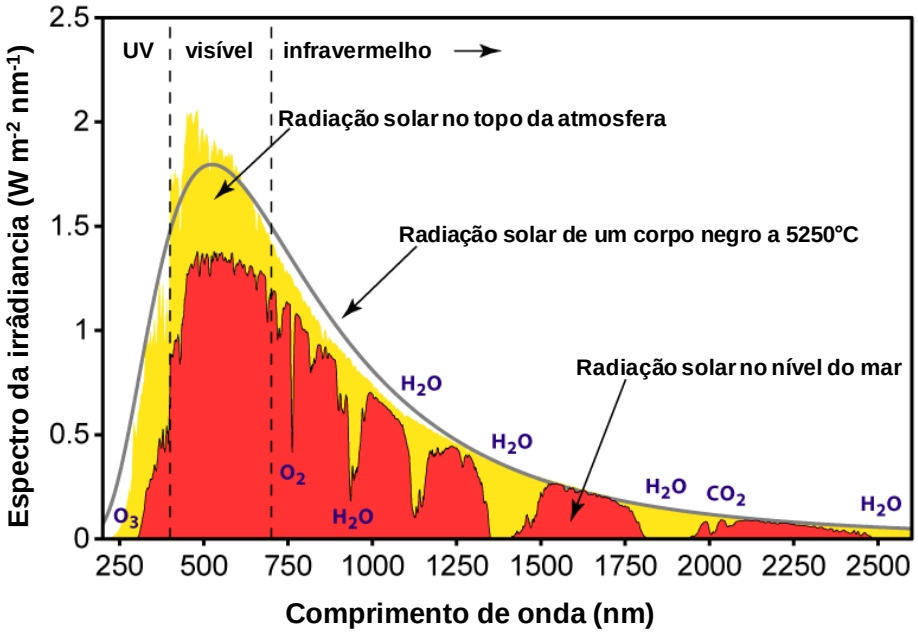


Figura 2.6 – Espectro de emissão da radiação solar, assumindo uma aproximação de um corpo negro a uma temperatura de 5250°C (5523K) (Adaptado de Lund *et al.*, 2008)

A irradiância global padrão pode ser considerada 1000 W m^{-2}, nas condições de céu limpo (Bolton *et al.*, 2001). Os principais tipos de POA que podem fazer uso da radiação solar são o processo foto-Fenton ($\lambda < 570$ nm, a partir do ferrioxalato) e o TiO_2/UV ($\lambda < 400$ nm).

2.3.2 – Tipo de material

Os fenômenos físicos (como reflexão, refração e dispersão) são importantes para a modelagem e projeto de reatores fotoquímicos utilizados no processo de tratamento de águas, pois possuem elementos (material translúcido, ar, água etc.) que influenciam na distribuição da luz dentro do reator (Figura 2.7). A radiação absorvida é utilizada para promover estados eletronicamente excitados em uma molécula, iniciando o processo de desativação ou a formação de foto-produtos (Oppenländer, 2003). A intensidade da luz que é incidida e a que é transmitida em um material transparente são correlacionados pela lei de *Beer-Lambert*, a qual descreve quantitativamente a atenuação da radiação UV-vis que é transmitida e absorvida por um meio.

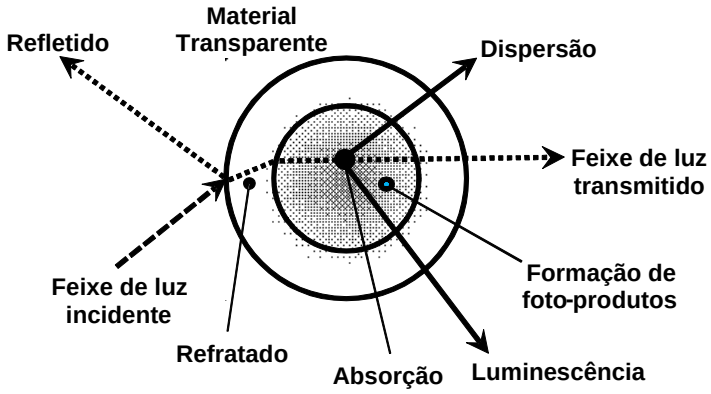


Figura 2.7 – Fenômenos físicos, foto-físicos e fotoquímicos ocorridos durante a interação da radiação UV com a matéria (adaptado de Oppenländer, 2003).

Assim, o tipo de material que consitui as partes do reator fotoquímico que recebe a irradiação (como as paredes do reator e eventuais jaquetas de refrigeração das lâmpadas) deve ser escolhido de acordo com a faixa espectral de absorção dos reagentes. O material utilizado para confecção dos reatores fotoquímicos é o vidro, o qual possui diversos tipos, cada qual com uma transmitância (T) específica, que permitem a passagem da luz incidente em uma dada faixa de comprimento de onda, conforme mostrado na Figura 2.8.

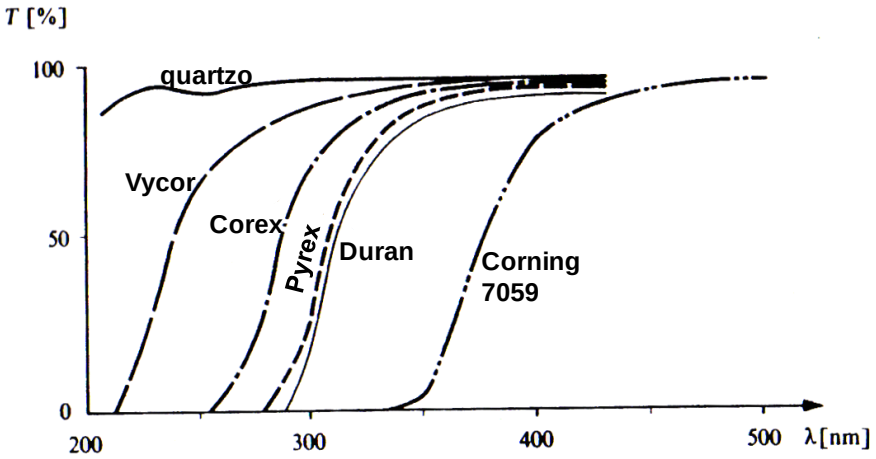


Figura 2.8. Curvas de transmitância para vários tipos de vidro.
(Braun *et al.* 1991).

Para aumentar a eficiência da irradiação nos reatores fotoquímicos são utilizados materiais com capacidade de refletir a luz, evitando dessa forma que a luz que não é absorvida e atravessa o reator possa ser redirecionada para o reator. Estes materiais refletores podem ser

fixados em volta do reator, no caso de reatores fotoquímicos de imersão (no qual a fonte de geração de radiação – a lâmpada – fica localizada no interior do reator) ou utilizados como refletores de radiação fornecida por fontes externas (como lâmpadas ou o próprio sol). A Figura 2.9 mostra as curvas de refletância (proporção entre o fluxo de radiação incidente numa superfície e o fluxo que é refletido) para diferentes tipos de materiais.

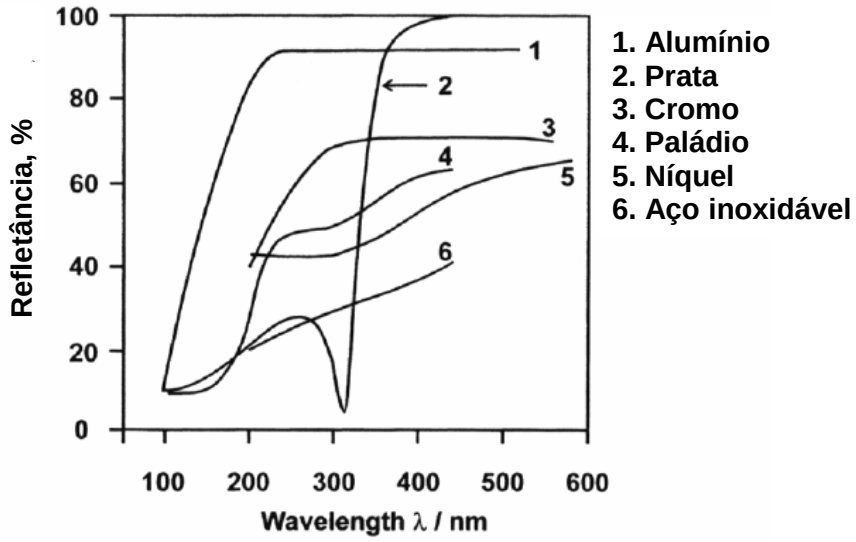


Figura 2.9 – Refletância de alguns materiais. (Oppenländer, 2003).

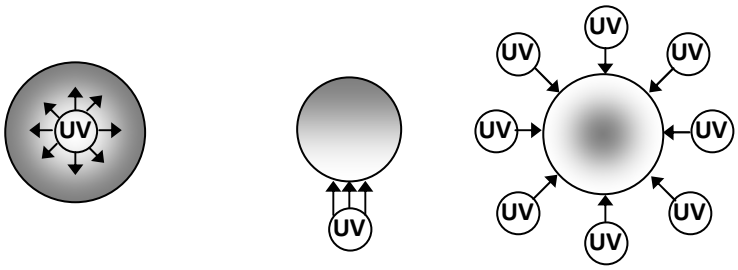
Além destas propriedades, deve-se levar em consideração seu custo e sua resistência às condições adversas, como exposição ao ar livre e corrosão. Nestes requisitos, para a confecção de refletores, o material mais adequado é o alumínio. No caso do material transparente do reator fotoquímico, se o POA utilizado puder operar com radiação de comprimentos de onda mais elevados, acima de 300 nm, pode-se utilizar o borossilicato (SiO_2, B_2O_3) que é um material muito mais barato do que o quartzo, de maior transmitância.

2.3.3 – Geometria do reator

A configuração de um reator fotoquímico depende de alguns fatores como o tipo de POA e, principalmente, o tipo de fonte de radiação utilizada (solar ou lâmpada, sendo este influenciado também pelos diversos tipos e formatos existentes) e sua forma de iluminação.

2.3.3.1 – Reatores com lâmpada

Em um reator fotoquímico que utiliza lâmpadas, a fonte de emissão de radiação pode estar disposta no interior (imersa) ou exterior do reator, por uma ou mais lâmpadas (Figura 2.10). A distância da fonte de emissão de radiação em relação ao reator, o caminho óptico, também influi no sistema. Assim, para um caminho óptico curto, a concentração de reagentes que recebe a radiação pode ser maior do que numa configuração de caminho óptico mais longo (Gálvez *et al*., 2001).



a) b) c)

Figura 2.10 – Projeção da luz em função ao arranjo das lâmpadas em um reator fotoquímico. a) no interior do reator; b) externa ao reator; c) externa com várias lâmpadas ao redor do reator. (Adaptado de Gálvez *et al*., 2001)

Um exemplo de reator com a lâmpada disposta em seu interior é o reator fotoquímico de imersão (ou anular, como também é chamado), sendo este, um dos reatores fotoquímicos mais comumente encontrado. Este reator possui uma lâmpada alojada em um poço de quartzo ou de borossilicato, resfriada por água. A mistura reacional fica em um pequeno espaço após o resfriamento da lâmpada. O esquema deste reator é mostrado na Figura 2.11.

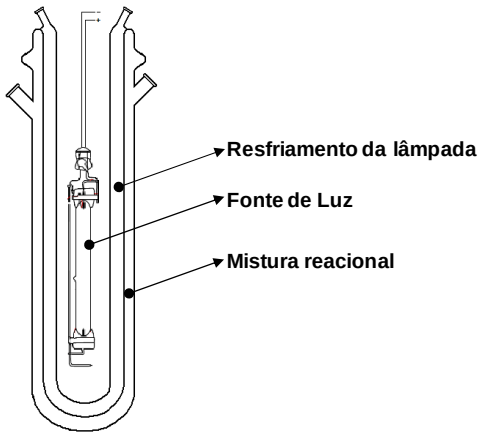
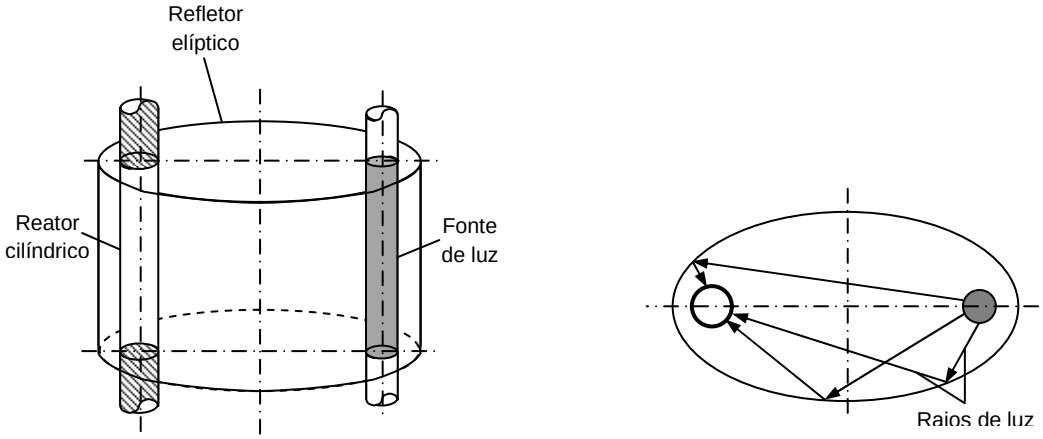


Figura 2.11. Esquema do reator fotoquímico de imersão.

Os reatores com refletores elípticos são exemplos de reatores fotoquímicos que operam com a lâmpada disposta externamente. Um reator cilíndrico é colocado no ponto focal de um refletor elíptico e uma lâmpada tubular é instalada no outro ponto, como mostrado na Figura 2.12a. Este tipo de arranjo do reator permite que toda luz emitida pela lâmpada seja direcionada para o reator cilíndrico (ponto focal), conforme citado por Braun; Maurette; Oliveiros (1991) e ilustrado na Figura 2.12b.



a) b)

Figura 2.12 – Reator fotoquímico com refletor elíptico. a) esquema do reator; b) direcionamento dos raios de luz. (adaptado de Braun *et al.*, 1991)

Um exemplo do emprego de várias lâmpadas disposta ao redor da superfície a ser irradiada é o reator fotoquímico multi-lâmpadas desenvolvido na Universidade de São Paulo, em 2002. Este reator é composto por um conjunto de 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra (*black light*, de 40 W de potência cada) de acionamento individual, o qual permite a avaliação de intensidade de radiação emitida. A Figura 2.13 mostra um esquema deste reator multi-lâmpadas.

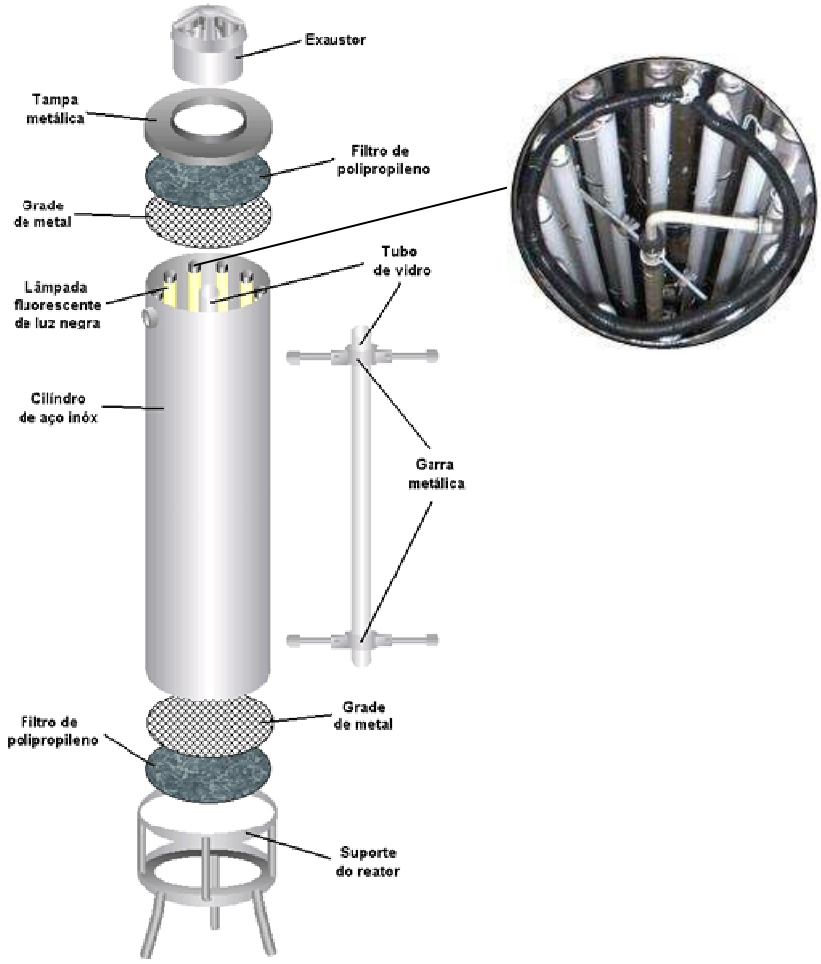


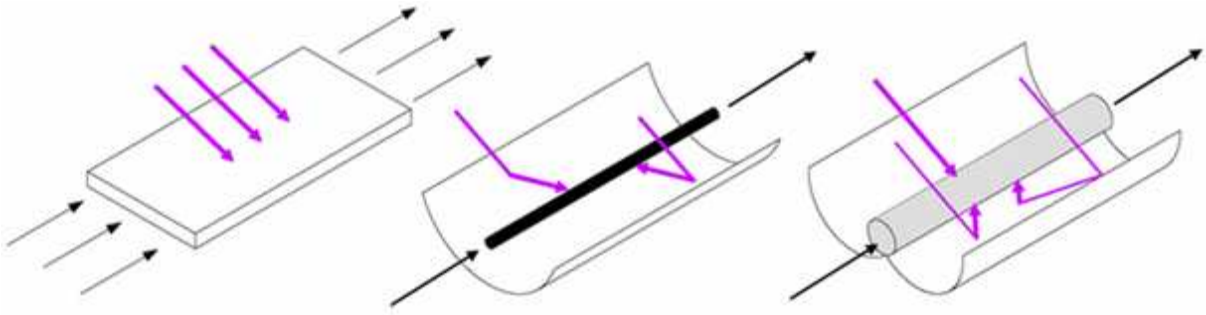
Figura 2.13 – Reator fotoquímico multi-lâmpadas. (Mota, 2005).

Bolton *et al.* (2001) propôs equações (figuras de mérito) para representar a eficiência dos POA baseados no consumo de energia elétrica (energia elétrica por unidade de massa), para sistemas que utilizam lâmpadas. Essas expressões ainda permitem determinar um aumento de escala (*scale-up*) e uma análise econômica para comparação com tecnologias convencionais de tratamento. Assim, a energia elétrica por massa (E_{EM}) consiste na energia elétrica em quilowatt-hora (kWh) necessária para produzir a degradação de uma dada quantidade de contaminante C em um meio, tendo uma concentração inicial (c_i) e final (c_f) de C com uma massa molar M (em g mol^{-1} ou podendo ser expresso em valores de carbono orgânico total – COT, em mol l^{-1}), para um volume V (L) e uma potência P (kW) no tempo t (h). Assim, E_{EM} (kWh/kg) é dado pela Equação (45).

$$E_{EM} = \frac{Pt\ 1000}{VM(c_i - c_f)} \tag{45}$$

2.3.3.2 – Reatores solares

O principal fator que influi no projeto de um reator solar é o modo como a radiação é coletada. No campo de energia solar, os coletores de energia (radiação) são divididos, basicamente, em três tipos (mostrados na Figura 2.14): coletor não-concentrador, coletor concentrador (*parabolic through concentrator* – PTC) e coletor parabólico composto – CPC (baixa concentração). Cada tipo de coletor alcança uma faixa de temperatura específica, para aplicações térmicas. Na fotoquímica, o importante é maximizar a quantidade de fótons incidentes que chega ao reator, para promover uma reação catalítica, e não térmica. O ideal, inclusive, é que a temperatura do sistema não seja muito elevada, pois pode haver um decréscimo na eficiência do processo devido à decomposição de alguns reagentes pela elevada temperatura, como o H_2O_2.



a) b) c)

Figura 2.14 – Algumas configurações possíveis de um reator solar. a) não-concentrador; b) concentrador (*parabolic through concentrator* – PTC); c) coletor parabólico composto – CPC (baixa concentração). (Adaptado de Malato *et al.*, 2009)

Os reatores solares concentradores são formados pelos reatores cilíndro-parabólicos (ou *parabolic through concentrator* – PTC) de eixo simples ou duplo, possuindo uma superfície refletora que concentra a radiação direta em um tubo localizado no foco da parábola. Este tipo de reator é mecanizado e possui um dispositivo de rastreio que permite que os coletores estejam sempre orientados em direção ao sol. Isto permite uma grande eficiência na coleta da luz direta, mas, em contrapartida, não capta a luz difusa, que corresponde a uma boa parte da radiação que chega à Terra, a qual também é utilizada na foto-catálise. O bombeamento por tubos permite uma reação em regime turbulento, favorecendo a transferência de massa e evitando possíveis problemas com sedimentação do catalisador em sistemas fotocatalíticos heterogêneos. No começo dos estudos de foto-catálise aplicado ao

tratamento de efluente (no final dos anos 80), este tipo de reator foi bastante utilizado. Atualmente, ele está em desuso, devido ao elevado custo de montagem e de operação. Outros tipos de reatores solar são mais adequados por serem mais baratos e mais eficientes para aplicação foto-catalítica, por fazer uso da radiação direta e difusa. Além disso, devido à elevação da temperatura da água, seu uso é mais indicado para aplicações térmicas. A Figura 2.15 mostra os dois tipos de reatores cilíndro-parabólicos: a) de eixo simples com orientação no sentido latitudinal; b) de eixo duplo com orientação nos sentidos latitudinal e horizontal.

a) b)

Figura 2.15 – Reatores solares cilíndro-parabólicos concentradores. a) de eixo duplo (Gálvez *et al*., 2001); b) de eixo simples (Gálvez & Rodríguez, 2001).

Um coletor parabólico pode ser calculado utilizando a Equação (46), a partir das coordenadas polares, definindo *r* como a distância da origem e θ como o ângulo formado entre o eixo *x* e *r*, tendo seu vértice na origem e simétrico sobre o eixo x (Stine & Geyer, 2001), conforme ilustrado na Figura 2.16.

$$\frac{sen^2\theta}{\cos\theta} = \frac{4f}{r} \tag{46}$$

Onde *f* é a distância focal (distância VF do vértice ao foco da parábola).

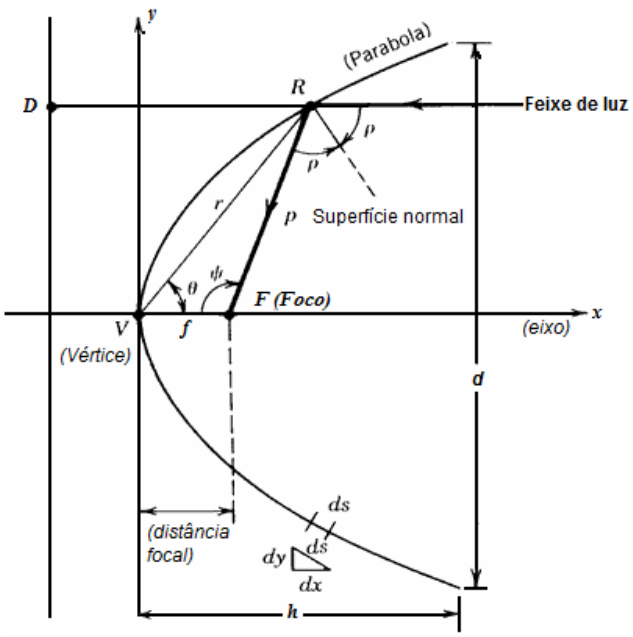


Figura 2.16 – Esquema da parábola (Stine & Geyer, 2001).

Os reatores solares não-concentradores são reatores estáticos, não possuindo partes móveis ou um sistema de rastreio do sol. A estrutura na qual estes reatores são montados são fáceis e baratos de serem montados e são construídos de forma a evitar ou minimizar a formação de zonas de sombra (Gálvez & Rodríguez, 2001). Portanto, eles são voltados para a direção norte ou sul e possuem uma inclinação que varia de acordo com a latitude do local em que o reator está implantado, de forma a maximizar o aproveitando da radiação solar.

A Figura 2.17 mostra um exemplo de um reator solar não-concentrador, o reator de filme descendente, montado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Neste tipo de reator, o efluente desce por uma placa inclinada, que é a área irradiada do reator, formando uma película fina de líquido, sofrendo a ação da luz direta e difusa. No caso de um processo fotocatalítico, uma das vantagens deste tipo de reator é a possibilidade de utilizar o catalisador fixado à superfície irradiada do reator, evitando assim a etapa de remoção do catalisador (Bockelmann *et al.*, 1995). Contudo, o uso do catalisador imobilizado apresenta algumas desvantagens como: dificuldade para se conseguir uma correta iluminação; aumento da perda de carga do reator; e menor área superficial ativa do catalisador. Este reator de placa inclinada do tipo filme apresenta como vantagem a possibilidade de utilizar a radiação direta e difusa e a ter um baixo custo de fabricação, e, tendo como desvantagem, operar em regime laminar, o que pode originar problemas de transferência de massa e, se for aberto, haver vaporização de produtos mais voláteis.

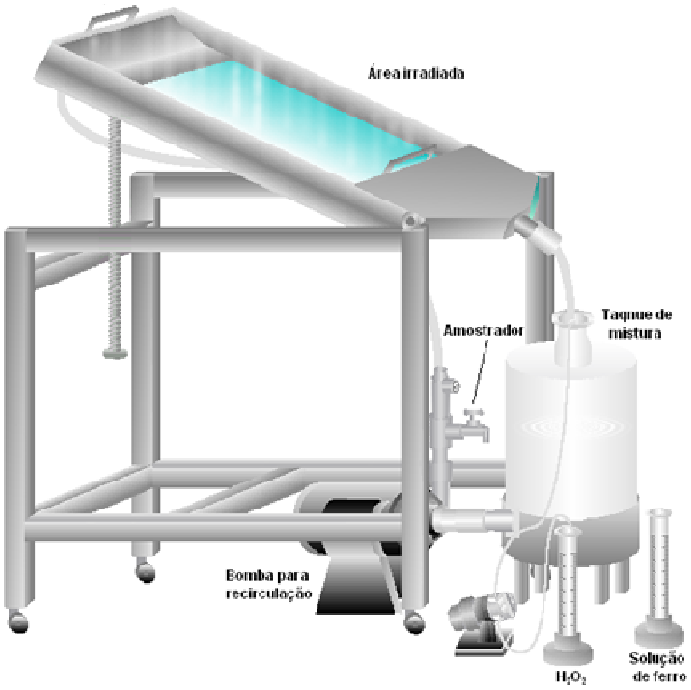
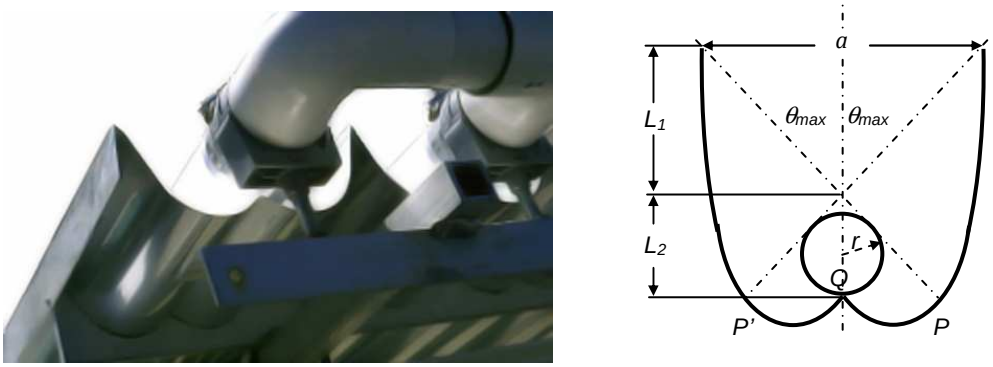


Figura 2.17 – Esquema do reator solar de placa inclinada do tipo filme descendente. (Mota, 2003).

Os reatores solares baseados nos coletores parabólicos compostos (CPCs) são uma combinação dos cilíndro-parabólicos concentradores com os sistemas planos estáticos. Este tipo de reator possui coletores estáticos com sua superfície refletora envolvida ao redor de um reator cilíndrico. Ele constitui uma boa opção para aplicação em fotoquímica solar, pois permite captar tanto a radiação direta quanto a difusa com alta eficiência (sem a necessidade de um sistema de rastreio solar), tem um baixo custo e a possibilidade de operar em regime turbulento (Gálvez, 2003, Gálvez *et al.*, 2001). A Figura 2.18a apresenta em detalhe o formato de um CPC e a Figura 2.18b mostra um esquema em 2D para dimensionamento do CPC.



a) b)

Figura 2.18 – Reator solar do tipo CPC. a) Detalhe do formato de um reator CPC (Gálvez & Rodriguez, 2001); b) esquema para geração das dimensões de um CPC.

As dimensões do CPC podem ser calculadas a partir do fator de concentração *FC* (que descreve a quantidade de luz obtida por um dado coletor), que é dado pela abertura da área de entrada do coletor (*a*) e área da superfície absorvedora (2πr), conforme a Equação (47).

$$FC = \frac{1}{sen\,\theta_a} = \frac{a}{2\pi r} \tag{47}$$

A Equação (48) permite relacionar o diâmetro de um reator tubular com a abertura do CPC para um determinado ângulo de aceitação θ_a (ângulo limite de incidência de um feixe luz que chega ao reator) (Gálvez, 2003).

$$L = L_1 + L_2 = \frac{\pi d}{2}\left[\frac{1}{sen\theta\tan\theta} + \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi sen\theta}\right] \tag{48}$$

Segundo Rodríguez *et al.* (2004), para aplicação fotoquímica, os valores do ângulo de aceitação θ_a do CPC variam entre 60 e 90°. Sendo o mais indicado e utilizado θ_a = 90°, constituindo de um FC = 1 (que é o caso dos sistemas solares não concentradores). Dessa forma, toda radiação UV (direta e difusa) que chegar à área de abertura do CPC poderá ser coletada e redirecionada para o reator, conforme pode ser observado na Figura 2.19, que mostra uma simulação feita pelo sistema *Ray-tracing* (algoritmo de simulação de imagens tridimensionais).

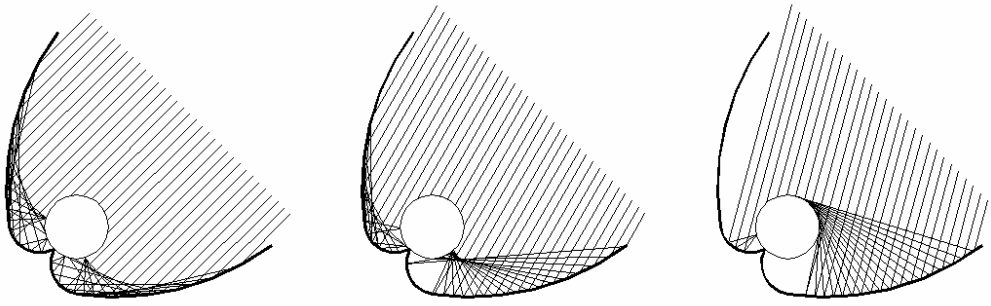


Figura 2.19 – Radiação solar refletida em um coletor do tipo CPC (Gálvez *et al.*, 2001).

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC (conforme o trabalho publicado por Bolton *et al.*, 2001), a eficiência dos sistemas solares de tratamento de efluentes é baseada na área do coletor (ou área irradiada) por unidade de massa. Para altas concentrações de poluentes (acima de 100 mg/L), a área do coletor por unidade de massa

(A_{CM}) é definida como sendo a área necessária para degradar uma certa quantidade de um contaminante C (que pode ser representado em termos de carbono orgânico total – COT, demanda química de oxigênio – DQO *etc.*) presente em uma água contaminada, em um dado tempo, quando a irradiância solar incidente é de 1000 W m^{-2}. Assim, para um dado período de tempo *t*, A_{CM} (m^2/kg) pode ser calculada pela Equação (49).

$$A_{CM} = \frac{A\overline{E}_S t 1000}{E_S^0 t_0 MV\left(c_f - c_i\right)} \tag{49}$$

Onde *A* (m^2) é a área do coletor, *M* (g mol^{-1}) é a massa molar do poluente, V (L) é o volume tratado e c_i e c_f são as concentrações inicial e final do poluente. $E_S°$ é irradiância solar padrão para um dia claro (sem nuvens), aproximadamente 1000 W m^{-2}, de acordo com a Organização Meteorológica Mundial (OMM) e a AM 1.5 CEI/IEC (Commission Electrotechnique Internationale e International Electrotechnical Commission, respectivamente) para o espectro solar padrão em uma superfície horizontal. $\overline{E}_S$ (W m^{-2}) é a irradiância solar média no período *t* do tratamento e, para um dado tempo inicial (t_i) e final (t_f), pode ser calculada pela Equação (50).

$$\overline{E}_S = \frac{\int_{t_i}^{t_f} E_S(t)dt}{\left(t_f - t_i\right)} \tag{50}$$

Para baixas concentrações de poluente (menor do que 100 mg/L), a eficiência do sistema é representada pela área do coletor por ordem de grandeza (A_{CO}), e pode ser calculada, em termos de volume (*V*), pela Equação (51).

$$A_{CO} = \frac{A\overline{E}_S t}{V \log\left(c_i / c_f\right)} \tag{51}$$

2.4 Água produzida

A água produzida apresenta características variáveis que dependem do campo de produção de petróleo e do período em que é extraída. No caso do efluente da água produzida tratada, sua composição depende dos processos em que a água produzida é submetida em seu tratamento, além da origem da mesma (campo de produção). Além dos constituintes de hidrocarbonetos devido à presença do óleo, outras substâncias podem estar presentes na água produzida como os produtos químicos que são adicionados no processo de exploração do poço, como fluidos de perfuração, e no tratamento, como desemulsificantes, anti-espumantes, polieletrólitos e biocidas. A água produzida ainda pode sofrer outros tipos de contaminação, externos à contaminação natural devido ao óleo e aos processos de extração e produção, como os defensivos agrícolas, que podem estar presentes nas águas produzidas dos campos de produção de petróleo (*onshore*) localizados próximos a zonas de produção agrícola (Schlüter, 2007).

O processo de tratamento das águas produzidas na estação de tratamento de águas do campo de Canto do Amaro, na Bacia Potiguar, como mostrado por Kunert (2007), consiste do envio do produto bruto (contendo óleo + água), juntamente com a adição de um desemulsificante, para um tanque de lavagem para separação da água do óleo por decantação. A água separada do óleo é transferida para um tanque pulmão, onde é feita uma primeira adição de polieletrólitos, e, em seguida é transferida para um separador água-óleo (SAO) para separação do óleo não emulsionado da água. Do SAO, a água é transferida para tanques de misturas, onde também são adicionados polieletrólitos. Destes tanques, a água segue para o flotador para remoção do óleo emulsificado. A água flotada é, então, encaminhada para filtros de areia para remoção de sólidos suspensos. O tratamento das águas produzidas nos campos de produção onde existem ETE (estação de tratamento de efluentes) assim como em refinarias e UPGN (unidade de processamento de gás natural), seguem praticamente esse mesmo processo, o qual é mostrado de forma esquemática no fluxograma da Figura 2.20.

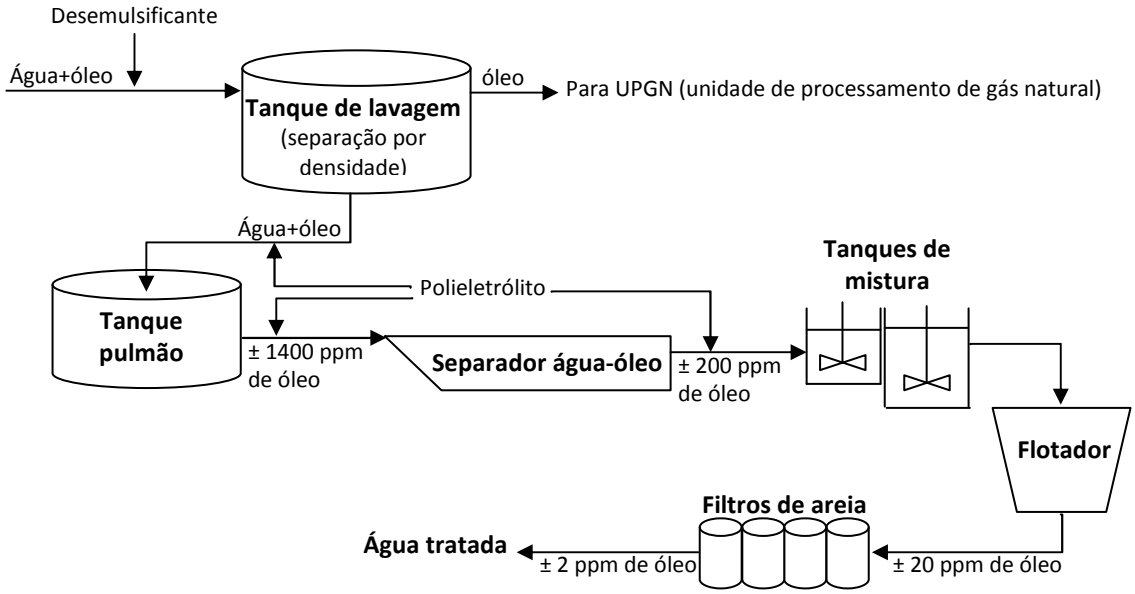


Figura 2.20 – Fluxograma da estação de tratamento de água produzidas do campo de Canto do Amaro (Adaptado de Kunert, 2007).

A Tabela 2.3 mostra os resultados de um estudo feito por Schluter (2007), o qual realizou uma caracterização da água produzida tratada na ETE do campo de Fazenda Belém, Bacia Potiguar. Na tabela são mostrados os valores de alguns dos parâmetros (pertinentes ao presente trabalho) determinados pelo autor e ainda uma sugestão de especificação (baseada em normas e leis nacionais e internacionais) que possibilite a potabilidade da água, uma vez que inexiste uma legislação para tal.

Tabela 2.3 – Valores de alguns parâmetros da água produzida tratada.

Parâmetro	**Valor**	**Especificação**	**Unidade**
Benzeno	< 1,0*	1,0	µg/L
Etilbenzeno	4,79	0,0024	mg/L
Fenol	<2,0*	0,003	mg/L
Xilenos	2,23	300	µg/L
PCB	<1,0*	0,001	µg/L
Tolueno	1,71 - 2,8**	2	µg/L
Cloreto	617-790	250	mg/L

*valores abaixo do limite de detecção dos equipamentos.

**valores obtidos em coletas diferentes.

Os valores de tais parâmetros da água produzida após um processo de tratamento dependem da localidade da mesma e do processo de tratamento a que é submetida. Há campos que apresentam maior ou menor quantidade de determinado parâmetro.

Outros contaminantes comumente presentes neste tipo de efluente são os sulfetos (como o H_2S), HPA's (hidrocarbonetos poliaromáticos), metais pesados, n-acalnos e outros hidrocarbonetos. Os processos oxidativos avançados ainda podem ser usados para o tratamento de efluentes que contenham H_2S, pois os radicais hidroxilas formados nos POA podem reagir com o sulfeto de hidrogênio, levando à formação do sulfato (Equação (52)), conforme citado por Portela *et al*. (2010). O H_2S também pode ser convertido a sulfato a partir da reação com o peróxido de hidrogênio (Equação (53)), usado em muitos tipos de POA, como na reação de Fenton e foto-Fenton.

$$H_2S + 8HO^{\bullet} \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 4H_2O \quad (52)$$

$$H_2S + 4H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 4H_2O \quad (53)$$

Capítulo 3

Estado da arte

3. Estado da arte

3.1 – Aplicações de POA na indústria do petróleo

3.1.1 – H_2O_2/UV

Stepnowski *et al*. (2002) avaliaram o uso do H_2O_2, com e sem radiação UV, na degradação de um efluente de refinaria de petróleo pré-tratado por flotação e coagulação, analisando o teor de hidrocarbonetos totais do petróleo (TPH), diclorometano (DCM), 1,2-dicloroetano (DCE) e éter metil *terc*-butílico (tBME). Foi observado que a radiação UV não influenciou significativamente na degradação dos compostos, com exceção do DCM, que foi o mais estável de todos. Sua remoção foi 83% com 11,76 mM de H_2O_2 na presença de radiação UV. Os autores verificaram uma degradação lenta dos TPH, removendo 69% da concentração total inicial em 8 dias de experimento. A degradação do tBME foi similar ao do DCE e após 24 horas tiveram degradação total.

A aplicação do processo H_2O_2/UV para purificação de um efluente oleoso oriundo de uma unidade de produção de lubrificantes de uma companhia de petróleo foi estudada por Philippopoulos & Poulopoulos (2003). Com o emprego da cromatografia, pôde ser verificado que a maioria dos compostos identificados no efluente foi removida no final do tratamento, utilizando uma alta concentração de H_2O_2. Apesar disso, foi obtida uma redução de apenas 40% da DQO inicial do efluente (cerca de 9000 mg/L). Os autores atribuíram isso à formação de ácidos orgânicos, resultados do processo de decomposição dos compostos orgânicos presentes no efluente, os quais são mais resistentes à foto-degradação com H_2O_2. Foi analisado também o efeito do pH no processo e constatado que em pH ácido (3,5) houve uma maior redução da DQO do efluente, quando comparado ao pH neutro e básico.

Hu *et al*. (2008) estudaram a degradação do éter metil *terc*-butil. Esse composto orgânico é um aditivo da gasolina e um dos contaminantes mais presentes em águas subterrâneas contaminadas nos Estados Unidos da América, devido a vazamentos em tanques reservatórios de postos de gasolina. Foram avaliados os processos H_2O_2/UV e TiO_2/UV. Com o emprego do processo H_2O_2/UV, em condições específicas, foi conseguida uma remoção de até 98% do éter metil *terc*-butil. Foi verificado um aumento do percentual de remoção com o aumento da concentração de H_2O_2, contudo, até um valor máximo, quando este percentual

começou a baixar. Os autores atribuíram esse efeito às reações competitivas do H_2O_2 e radicais hidroxila apresentadas nas Equações 8-12.

3.1.2 – Fenton e Foto-Fenton

Safarzadeh-Amiri *et al*. (1997) utilizaram o ferrioxalato, como fonte de ferro, na degradação de diversos efluentes contendo BTEX, 1,4 dioxano e éter metil tert-butílico, através do processo foto-Fenton, e comparou a outros processos foto-degradativos. Baseado no uso da energia, os resultados mostraram que, em alguns casos, o processo foi até 30 vezes mais eficiente que os processos UV/H_2O_2 e UV-Vis/Fe^{2+}/H_2O_2. Assim, os autores concluíram que o processo utilizando o ferrioxalato requer menos energia elétrica do que o processo UV/H_2O_2, resultando em um menor custo operacional de tratamento.

Moraes *et al*. (2004) utilizaram o processo foto-Fenton na degradação de hidrocarbonetos presente em um efluente sintético salino, preparado com gasolina, para simular a água produzida em campos de produção de petróleo, que contém altas concentrações de sais dissolvidos. Foi constatado que, na presença de sal (NaCl), não houve uma total degradação dos poluentes, a qual fora alcançada em testes sem a adição de sal no efluente sintético. Os autores atribuíram esse efeito aos íons Fe^{3+} que reagiram com os íons Cl^-, formando os complexos $FeCl^{2+}$, que em presença de radiação UV pode dar origem a radicais $Cl_2^{\bullet-}$ (de menor potencial de oxidação que os radicais $^{\bullet}OH$), reduzindo a eficiência do processo.

Foi investigado por Tiburtius e colaboradores (2005) o potencial de oxidação do processo Fenton e foto-Fenton para degradar uma solução contendo benzeno, tolueno e xileno (BTX) e uma água contaminada com gasolina (contendo 25% de etanol). Foi verificada uma rápida degradação dos compostos BTX e a formação de compostos fenólicos intermediários nos períodos iniciais da reação que foram completamente degradados após 30 minutos de reação. Houve degradação de 75% do total de hidrocarbonetos presentes na água contaminada com gasolina, sendo que os compostos BTX foram removidos nos primeiros minutos de reação, no instante em que houve a formação de compostos fenólicos, sendo, em seguida, degradados lentamente.

Mota *et al*. (2005) estudaram o processo foto-Fenton na degradação do fenol, poluente bastante comum nas indústrias petroquímicas, utilizando lâmpadas fluorescentes de luz negra como fonte de radiação UV-A, as quais são muito mais baratas e econômicas (do ponto de vista do consumo de energia) comparadas às lâmpadas de vapor de mercúrio de média

pressão. A eficiência das lâmpadas fluorescentes de luz negra foi evidenciada quando comparados os processos Fenton e foto-Fenton na degradação do fenol. A degradação foi duas vezes maior quando se aplicou o processo foto-Fenton. A taxa de degradação do fenol aumentou com o aumento da intensidade da fonte de emissão de radiação devido ao aumento na regeneração de íons Fe^{2+} (Equação (19)), e conseqüente acréscimo de radicais hidroxila gerados. Os autores citam que o estudo desta variável é importante porque permite a construção de reatores que utilizam lâmpadas como fonte de emissão de luz UV, as quais são importantes na aplicação em indústrias que necessitam de um sistema de tratamento contínuo de seus efluentes, uma vez que não é possível utilizando somente reatores solares, pois estes só operam nos períodos em que há incidência de luz solar.

A aplicação do processo foto-Fenton para o tratamento de águas contendo óleo diesel foi estudada por Galvão e colaboradores (2006). Eles realizaram um estudo para otimizar as quantidades de reagentes utilizados, visando conseguir altos índices de degradação com a menor quantidade de reagentes. Com concentrações de íons Fe^{2+} de 0,1 mM, quantidade inferior ao limite máximo de descarte permitido pela legislação brasileira (0,27 mM), houve degradação de 99 % dos compostos orgânicos presentes originalmente no efluente, expressos como carbono orgânico total (COT). É importante o processo foto-Fenton ser efetivo nestas condições operacionais, do ponto de vista econômico, pois não necessita de um tratamento posterior para remover o ferro residual.

Coelho *et al*. (2006) avaliaram a degradação de uma corrente de água ácida de refinarias de petróleo, a qual contém óleo emulsificado e uma série de micro-poluentes de baixa biodegradabilidade (como fenóis, sulfuretos, mercaptanas, amônias, cianuretos), através da aplicação de diversos POA. Dentre os processos analisados, o Fenton e o foto-Fenton foram os que obtiveram os melhores resultados. Foi empregado o uso da reação Fenton até estagnação da reação (com a remoção de apenas 27% do COD – carbono orgânico dissolvido – inicial), seguida do processo foto-Fenton, com o uso da radiação UV. A combinação destes dois processos de forma contínua reduziu a COD inicial em 94%. Os poluentes BTEX, presentes no efluente original, foram removidos a níveis não-detectáveis. Os autores salientaram que os processos Fenton e foto-Fenton foram eficientes para remover os poluentes do efluente, contudo, foram utilizadas altas concentrações de reagentes. Os mesmos citam que é necessário um estudo de otimização para reduzir a quantidade de reagentes, tornando, assim, o processo mais efetivo.

Mater *et al*. (2007) investigaram a eficiência do reagente de Fenton na mineralização de compostos orgânicos presentes em águas contaminadas com petróleo cru. O processo foi

avaliado através do monitoramento do H_2O_2 (com medidas espectrofotométricas) e da quantificação titrimétrica de CO_2, a qual permitiu calcular a taxa de carbono orgânico total (TOC) mineralizado. A partir destas análises pôde ser determinada uma redução de 75% no TOC inicial da água contaminada com óleo cru.

3.1.2.1 – Aplicação da reação de Fenton no tratamento de solos

Além das contaminações hídricas, o petróleo e seus derivados podem contaminar o solo requerendo um processo efetivo de remediação.

A remediação do solo é um dos maiores desafios encontrados por técnicos e pesquisadores. Estudos aplicando processos oxidativos avançados tem se mostrado eficazes no tratamento e recuperação do solo, principalmente por serem mais rápidos que os biológicos e capazes de degradar material recalcitrante e tóxico.

A reação de Fenton tem sido o processo mais aplicado na remediação de solos contaminados com poluentes orgânicos tóxicos. Na reação, as fontes de ferro são variadas, sendo utilizados inclusive os minerais encontrados naturalmente no solo.

Watts & Dilly (1996) analisaram diversas espécies de ferro utilizadas como catalisador na reação Fenton-like para remediação de solo contaminado por diesel. Foi verificado que a reação do H_2O_2 catalisada por íons de ferro III (Fenton-*like*) foi mais efetiva do que catalisada por íons de ferro II (Fenton). Dos sais de ferro analisados, o perclorato de ferro III e nitrato de ferro III foram os que obtiveram os melhores percentuais de oxidação do diesel. Contudo, os autores alertam que, em grande escala, o uso do perclorato de ferro III é limitado, pois este reagente não está disponível comercialmente.

A remediação de solos contaminados por diesel também foi estudada por Kong *et al*. (1998). Eles utilizaram espécies de ferro em sua forma mineral (geotita e magnetita) e na forma de sais solúveis ($FeSO_4$) como catalisador e reagente para a reação de Fenton. Foi verificado que, apesar do uso do ferro mineral levar mais tempo para alcançar os índices de degradação do diesel (cerca de 50%) obtidos com a solução de $FeSO_4$, ele necessita uma menor concentração de H_2O_2, o que torna sua aplicação mais efetiva, economicamente, do que o $FeSO_4$.

Watts *et al*. (2000) estudaram a descontaminação de solo com gasolina pelo reagente de Fenton, analisando, individualmente, a degradação de compostos alifáticos e aromáticos presentes na mesma. Foi observado que apesar de serem mais recalcitrantes e tóxicos, os aromáticos requereram menos reagentes (ferro e peróxido de hidrogênio) para a oxidação do

que os componentes alifáticos. Os autores ressaltaram a rápida ação do reagente de Fenton, o qual pode tratar efetivamente solos contaminados com petróleo na ordem de horas a dias, enquanto que na bio-remediação ou atenuação natural do solo pode demandar meses a anos para serem recuperados.

Mater *et al*. (2007), além de avaliarem a eficiência do reagente de Fenton na mineralização de compostos orgânicos em águas contaminadas com óleo, investigaram a mineralização de poluentes orgânicos também em solos contaminados com óleo cru, calculando a taxa de TOC mineralizado a partir do monitoramento do CO_2 e do H_2O_2. Em determinadas condições operacionais, foram obtidas uma redução de 70% no TOC inicial do solo contaminado com óleo cru.

3.1.3 – Ozonização

Garoma *et al*. (2008) estudaram o uso do processo ozônio/UV na remoção de componentes da gasolina, como BTEX, éter metil *tert*-butílico (tMBE), álcool *terc*-butílico e hidrocarbonetos totais de petróleo como gasolina, presentes em amostras de águas subterrâneas contaminadas. Em determinadas condições experimentais, após o tratamento, foram obtidos índices de remoção maiores que 99% dos poluentes presentes inicialmente em todas as amostras de água contaminada analisadas. Em amostras naturais contendo ferro, foram obtidas taxas de degradação menores do que as amostras isentas ou com menor concentração de ferro. Os autores citam que, apesar do ferro poder atuar na degradação dos poluentes orgânicos, a partir de reações de íons ferrosos com o próprio ozônio para gerar radicais hidroxila (Equações (54-55)), a presença do ferro torna as amostras, progressivamente, mais turvas, reduzindo a absorção da radiação pela solução.

$$Fe^{2+} + O_3 \rightarrow FeO^{2+} + O_2 \quad (54)$$

$$FeO^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-} \quad (55)$$

3.1.4 – Foto-catálise heterogênea

Bessa e colaboradores (2001) estudaram o tratamento da água produzida em campos de petróleo pelo processo fotocatalítico utilizando TiO_2/UV, com a adição de H_2O_2. As

análises cromatográficas mostraram a complexidade do efluente, não sendo identificada a maioria dos compostos presentes no meio. Contudo, pode ser observada uma considerável redução dos picos do cromatograma, evidenciando uma degradação dos poluentes e a presença de alguns alcanos (considerados não-tóxicos) no efluente tratado. A adição do H_2O_2 no processo fotocatalítico mostrou-se dispensável e indesejável devido aos efeitos corrosivos desta substância e, desta forma, danosos aos catalisadores (TiO_2).

Como citado anteriormente, Hu *et al*. (2008) estudaram a degradação de um aditivo da gasolina, o éter metil *terc*-butil (MTBE). Além da utilização do processo H_2O_2/UV, foi comparado uso do TiO_2/UV com um catalisador modificado Ag/TiO_2/UV. O uso do Ag/TiO_2/UV apresentou uma maior taxa de degradação do que usando o TiO_2/UV, alcançando altos índices de remoção (aproximadamente 80 %) de MTBE mais rapidamente. Foi suposto pelos autores que essa diferença foi devido à formação de uma micro-bateria na superfície do TiO_2, na qual a Ag atuou como um eletrodo ligado ao TiO_2, recebendo o elétron da reação de ativação do TiO_2 (Equação (33)) e podendo reduzir o composto de seu estado oxidado.

Saien & Nejati (2007) utilizaram o processo TiO_2/UV para degradar poluentes orgânicos de um efluente de refinaria pré-tratado por processos físico-químicos. Eles estudaram o efeito da concentração de TiO_2, encontrando uma condição ótima (alcançando 90% de degradação), da qual um aumento na concentração de TiO_2 acarretava em uma diminuição na taxa de degradação, provavelmente, devido ao aumento da turbidez da solução e conseqüente redução da transmissão de luz no meio. Numa avaliação do pH, foi obtido um pH ótimo em torno de 3. Os autores citaram que isso se deve à formação dos pares e^-–h^+ (Equação (33)) ser favorecida em condições de pH menores do que ao pH do ponto de carga zero do TiO_2 (6,25), e para valores de pH menor do que 3, a absorção de ânions formados da dissociação da adição do ácido sulfúrico reduz a possibilidade de absorção de materiais orgânicos na superfície do catalisador, diminuindo a taxa de degradação. No mesmo trabalho ainda foi verificada a influência da temperatura e, então constatado, que com o aumento da mesma há um aumento da degradação dos poluentes, relacionando este efeito às transferências de elétron da banda de valência a níveis mais elevados de energia e, por conseguinte, facilitando a produção dos pares e^-–h^+.

3.1.5 – Oxidação eletroquímica

Yavuz & Koparal (2006) estudaram a degradação do fenol presente num efluente de refinaria via oxidação eletroquímica, utilizando um eletrodo de titânio recoberto por óxido de titânio e de rutênio. A concentração inicial de fenol era de 192,2 mg/L e a demanda química de oxigênio (DQO) de 590 mg/L. Após o tratamento, foi obtida uma remoção de 94,5% de fenol e 70,1% da demanda química de oxigênio (DQO), valor este, devido ao efluente ainda conter outros contaminantes orgânicos e inorgânicos.

Santos *et al*. (2006) utilizaram anodos dimensionalmente estáveis (ADE), à base de titânio recoberto com óxido de titânio e de rutênio, na eletro-remediação de um efluente oleoso produzido durante a extração e refino do petróleo. Os autores conseguiram remoção de até 57% da DQO inicial do efluente e atribuíram esta redução como conseqüência da eletro-degradação dos compostos orgânicos, através da oxidação anódica dos componentes no eletrodo ADE e da eletro-flotação das gotículas de óleo em suspensão, as quais se agregavam na superfície pelo gás formado no catodo (H_2) e no anodo (O_2 e Cl_2). Santos e colaboradores verificaram ainda que o aumento da temperatura favorece a remoção da DQO pelo processo eletroquímico.

3.1.6 – Oxidação úmida

Sun *et al*. (2008) aplicaram a oxidação úmida catalítica auxiliada por micro-ondas no tratamento de um efluente da indústria petroquímica. Foi constatado que a aplicação de micro-ondas auxilia no aquecimento e na condução de calor, acelerando a taxa de degradação dos poluentes. Foi verificado também, um efeito positivo na taxa de degradação dos poluentes com o aumento da temperatura e do oxigênio dissolvido no meio, assim como a elevação da potência das micro-ondas. Os autores concluíram que a oxidação úmida catalítica auxiliada por micro-ondas foi eficaz para remover poluentes orgânicos não-biodegradáveis e demonstraram que este método como processo de pré-tratamento, tornou o efluente adequado para um tratamento biológico.

Capítulo 4

Materiais e métodos

4. Materiais e métodos

4.1 – Degradação fotoquímica

4.1.1 – Reagentes

Para a realização dos experimentos de degradação fotoquímica pelo processo foto-Fenton foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato de ferro heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2, 30%), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), além de uma solução inibidora do sistema foto-Fenton, consistindo de uma mistura de iodeto de potássio (KI; 0,1 M), sulfito de sódio (Na_2SO_3; 0,1 M) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,1 M). O efluente sintético utilizado na avaliação do reator consistiu em uma solução preparada com fenol (C_6H_5OH) em diversas concentrações. Foram realizados experimentos também com efluentes reais oriundos de águas produzidas tratadas nas ETE (estação de tratamento de efluentes) de dois campos de produção de petróleo, locados na Bacia Potiguar, e de uma unidade de processamento de gás natural, no Rio Grande do Norte.

A concentração de peróxido de hidrogênio utilizada no processo foto-Fenton foi baseada em estudos anteriores e à partir dos valores estequiométricos da quantidade de peróxido de hidrogênio em relação à quantidade de carbono presente no meio, dado pela Equação (56).

$$C + 2H_2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (56)$$

4.1.1.1 – Efluente da água produzida

Os efluentes de água produzidas utilizados nos experimentos deste trabalho consistiram nos efluentes das saídas dos filtros de areia e do flotador da ETE de dois campos de produção

distintos, além do efluente de água produzida tratada na ETE de uma unidade de processamento de gás natural que é descartado no mar. O fluxograma de uma estação de tratamento de água produzidas em campos de produção de petróleo é mostrado na Figura 2.20. A etapa pós-flotação é mais adequada para implantação de um sistema de tratamento oxidativo, pois a parte mais abundante (frações dispersas e emulsificadas) do óleo já foi removida nos processos anteriores, restando apenas a fração de contaminantes mais difícil de remover. O uso dos filtros de areia não é uma técnica adequada de tratamento, pois consistem apenas em transferir parte dos contaminantes dá água para outro meio. O uso dos processos oxidativos avançados proposto pretende suprimir essa etapa, pois leva à degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente.

Devido à instabilidade da água produzida, cujas características variam com o tempo de estocagem da mesma, o uso da água produzida nos ensaios experimentais não ultrapassou 7 dias após a sua coleta. As amostras para análise foram conservadas apenas com ácido sulfúrico, sem refrigeração, para evitar uma possível separação de fases devido à mudança de temperatura.

Análises realizadas com amostras deste mesmo efluente (água produzida tratada pós-filtro de areia) indicaram um teor de óleos e graxas variando entre 5 a 20 mg/L e cloretos médio de 900 mg/L. Amostras coletadas logo após o flotador em outros campos apresentaram teor de óleos e graxas entre 10 e 40 mg/L.

4.1.2 – Reatores fotoquímicos

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico tubular composto por quatro módulos (exceto nos experimentos em que foram estudadas a área irradiada ou potência das lâmpadas), cada um contendo um tubo de quartzo (área irradiada igual a 0,05 m^2) disposto no eixo central de um refletor parabólico de alumínio. Estes módulos foram ligados em série e conectados a um tanque de mistura. Uma eletro-bomba (34 W) promove a circulação do efluente no sistema. Este sistema pode ser adaptado para operar com radiação UV proveniente de lâmpadas fluorescentes ou com radiação solar. Para operar com radiação solar, o sistema tubo-refletor foi disposto em uma estrutura metálica com uma inclinação baseada na latitude local (5° 50.6’ S), conforme mostrado na Figura 4.1. Outro módulo, contendo uma lâmpada fluorescente de luz negra (radiação UVA, 320 – 400 nm) de 40 W disposta no eixo central de outro refletor parabólico, foi colocado sobre o sistema tubo-

refletor para operar com radiação UV, conforme a Figura 4.2. Lâmpadas germicidas de 30 W também foram testadas com este reator.

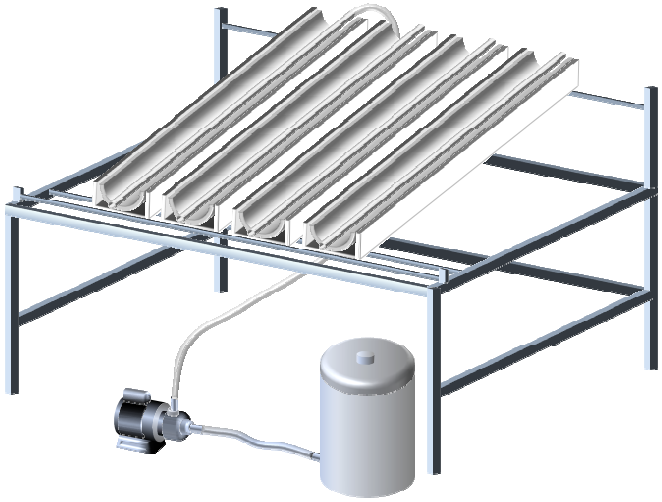
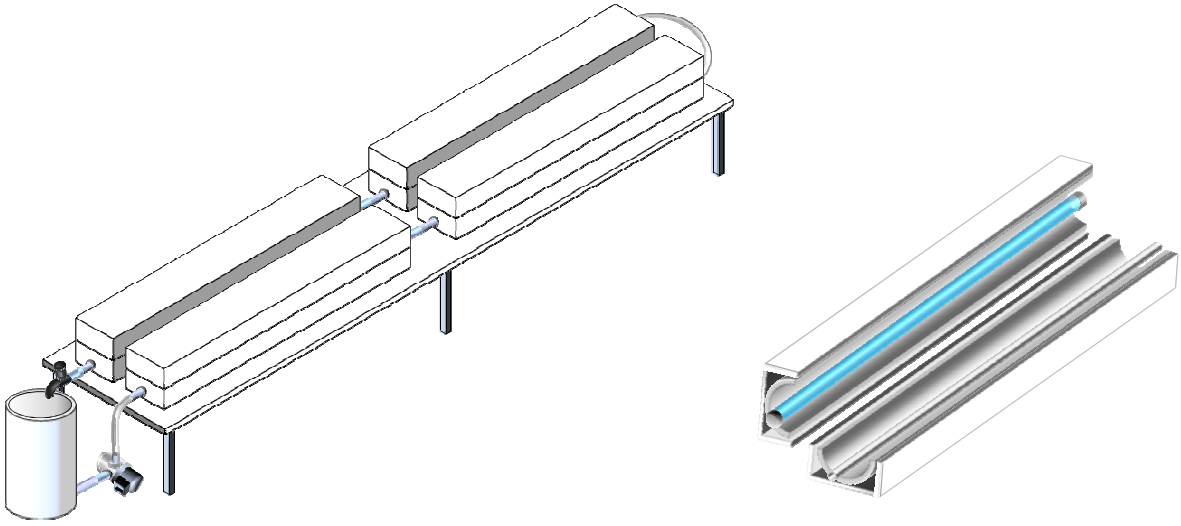


Figura 4.1 – Reator tubular parabólico solar.



(a) (b)

Figura 4.2 – Visão geral (a) e interna (b) do reator tubular parabólico com lâmpadas fluorescentes de luz negra.

Os refletores parabólicos (também chamados de calha parabólica) possuem um comprimento de 1220 mm, com uma abertura (d) de 160 mm, uma altura h de 68 mm. A Figura 4.3 mostra o esquema para determinação do valor de *r* (a partir do teorema de Pitágoras) e demais variáveis dimensionais dos refletores parabólicos do reator relacionados ao cálculo do correto posicionamento do tubo no refletor (ponto focal, *f*), utilizando a Equação (46) e a Figura 2.16. O valor de *f* (13 mm) é mostrado na Figura 4.3.

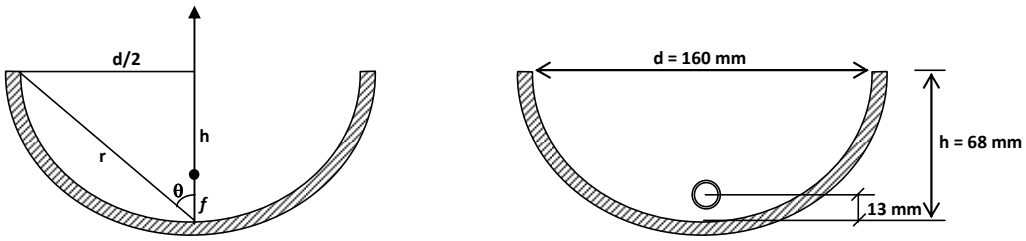


Figura 4.3 – Esquema para determinação do ponto focal do refletor parabólico.

Foi utilizado também um reator fotoquímico de imersão (Figura 4.4) para estudo da temperatura no processo de foto-Fenton. O reator fotoquímico anular consiste de um poço encamisado onde fica locada uma lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W, o qual fica imerso em outro poço por onde circula o efluente. O reator é acoplado a um tanque de mistura encamisado, onde é feita a amostragem e monitoramento da temperatura. Um banho termostático conectado ao tanque de mistura mantém a temperatura desejada do sistema.

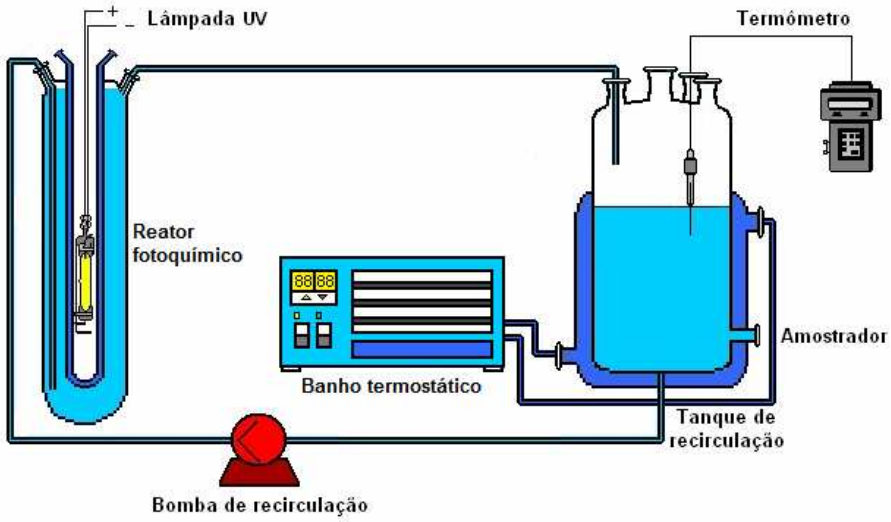


Figura 4.4 – Aparato do reator fotoquímico de imersão.

4.1.3 – Metodologia operacional

A metodologia empregada no reator tubular parabólico (solar ou com lâmpadas) e no reator fotoquímico de imersão foi, praticamente, a mesma, pois estes eram compostos

basicamente por uma mesma aparelhagem. Assim, a metodologia utilizada nos ensaios experimentais consistiu na adição do efluente a ser tratada no tanque de mistura, seguido do acionamento da eletro-bomba para circulação com uma vazão máxima de 6,2 L/min. O pH foi ajustado para 3 (pH ótimo para a reação de foto-Fenton) com a adição de H_2SO_4 e, em seguida, foi adicionado uma solução contendo $FeSO_4.7H_2O$, preparada previamente em um balão volumétrico. O H_2O_2 foi adicionado em 4 partes iguais (no início e a cada 30 minutos de reação). O tempo de reação foi iniciado com a adição da primeira parte do H_2O_2, simultaneamente ao acionamento da(s) lâmpadas(s) (caso sejam utilizadas). Foram coletadas amostras para análise ao longo de cada ensaio experimental. Nos experimentos com o reator fotoquímico de imersão, o banho termostático foi usado para controle da temperatura, acionando-o após a adição do efluente no tanque de mistura. Após estabilização da temperatura, foi procedida a adição do peróxido de hidrogênio, dando início ao tempo reacional.

Muitos experimentos foram realizados em duplicata e até triplicata para certificar os valores obtidos com os mesmos.

4.1.4 – Preparo das amostras – COT

À cada amostra coletada, foi adicionada uma solução inibidora (uma mistura de KI, Na_2SO_3 e NaOH) para precipitação do ferro na forma de hidróxido e eliminação do peróxido de hidrogênio residual (Equações (57-59)) (Luna, 2005). As amostras foram filtradas com um filtro (0,45 μm) acoplado a uma seringa para remoção do ferro para, em seguida, serem analisadas.

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O \quad (57)$$

$$H_2O_2 + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O \quad (58)$$

$$I_2 + 2\ Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow Na_2SO_6 + 2\ NaI + H_2O \quad (59)$$

Uma série de testes com as amostras iniciais (zero) dos experimentos foi realizada para verificar se parte da matéria orgânica dos efluentes analisados (sintético e real – com a água produzida) pode ter sido removido no processo de precipitação do ferro, devido à uma possível adsorção da matéria orgânica pelo mesmo, e/ou remoção no processo de filtração das

amostras. Foi constatado que, praticamente, não há alteração nas análises em termos de teor de carbono orgânico total (TOC), análise esta detalhada na seção 4.3.2. Ainda assim, todas as amostras iniciais (zero) dos experimentos foram analisadas após a adição do sulfato ferroso (a fonte de íons ferrosos do sistema) e feito o procedimento de amostragem com a adição do inibidor e posterior filtragem, citado anteriormente, uma vez que todas as amostras coletadas posteriormente passariam por este processo de preparo das amostras.

4.2 – Actinomteria química com ferrioxalato

A metodologia utilizada na análise de actinometria foi baseada na metodologia empregada por Will (2003), a qual consiste na utilização do ferrioxalato de potássio como substância foto-sensível (actinômetro), apropriado para luz UV-visível de 250 a 500 nm. O rendimento quântico do ferrioxalato de potássio, variando de acordo com a região espectral, foi determinado por Braun *et al.* (1991) e é mostrado na Figura 4.5.

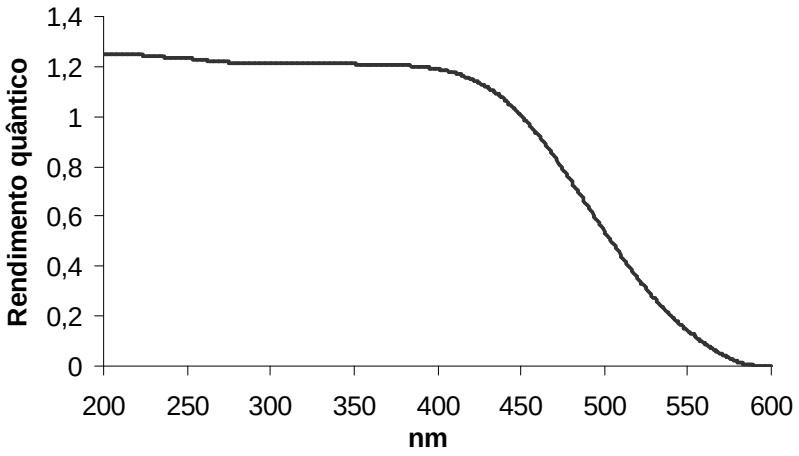


Figura 4.5 – Rendimento quântico para formação de íons Fe^{2+} a partir do ferrioxalato $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$. (Adaptado de: Braun *et al.*, 1991).

Esta metodologia é baseada na redução, sob irradiação, dos íons Fe^{3+} do complexo ferrioxalato a íons Fe^{2+}, conforme a Equação (60).

$$2Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \xrightarrow{h\nu} 2Fe^{2+} + 2CO_2 \qquad (60)$$

Para os experimentos, o ferrioxalato foi preparado a partir de uma solução contendo 0,75 mol L^{-1} ácido oxálico ($H_2C_2O_4.2H_2O$) e 0,15 mol L^{-1} Fe^{3+} (utilizando $Fe_2(SO_4)_3.5H_2O$), preparada em sala escura.

O tempo de irradiação foi estimado para que houvesse uma conversão do actinômetro (ou seja, redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+}) de aproximadamente 10 %. A actinometria foi feita no reator tubular parabólico (Figura 4.2), fazendo uso apenas de um dos módulos do reator, com uma lâmpada fluorescente de luz negra. O procedimento experimental consistiu na transferência do ferrioxalato preparado para o reator. Em seguida, a bomba de circulação foi acionada e a solução permaneceu circulando no sistema por cerca de 10 minutos sob borbulhamento de nitrogênio para eliminação do oxigênio dissolvido, evitando a oxidação dos íons ferrosos. O tempo reacional do experimento foi iniciado com o acionamento da lâmpada. Durante o experimento, amostras de 0,2 mL foram coletadas e transferidas para frascos âmbar contendo 20 mL de uma solução complexante (0,5 M de ácido acético, 0,5 M de acetato de sódio e 0,01 M de 1,10-fenantrolina). Estas amostras foram analisadas por um espectrofotômetro, medindo-se a absorbância em 510 nm, para determinação da quantidade de Fe^{2+} (complexo formado pelo íon Fe^{2+} e 1,10-fenantrolina, $[Fe(fen)_3]^{2+}$). Para a determinação dos valores dos íons Fe^{2+}, formada no intervalo de tempo de irradiação ($\Delta n_{Ac}/\Delta t$), foi utilizada uma curva de calibração a partir de soluções com concentrações padronizadas de $FeSO_4.7H_2O$.

A taxa de absorção de fótons para um dado comprimento de onda $P_{a,\lambda}$ é dada pela Equação (61).

$$P_{a,\lambda} = \frac{\Delta n_{Ac} / \Delta t}{\Phi_{Ac,\lambda}} \tag{61}$$

Combinando esta equação com a lei de Beer-Lambert e considerando a transmitância da parede do poço do foto-reator (T_λ) é possível chegar à Equação (62).

$$\frac{\Delta n_{Ac}}{\Delta t} = P_{0,\lambda}\Phi_{Ac,\lambda}\left(1-10^{-A_{Ac,\lambda}}\right)T_\lambda \tag{62}$$

A partir desta equação é obtida a expressão para calcular a potência radiante incidente L_{inc} (W) no reator fotoquímico (Equação (63)).

$$L_{inc} = \frac{\left(n_{Ac} / \Delta t\right) \times N_A}{\sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda}(1-10^{-A_\lambda})\Phi_\lambda T_\lambda}{E_\lambda} \right]} \quad (63)$$

Em que $S_{e,\lambda}$ corresponde à potência radiante relativa da lâmpada para cada comprimento de onda, obtido a partir dos dados de emissão da lâmpada fornecido pelo fabricante da lâmpada (Figura 4.6). T_λ é a transmitância da parede do tubo do reator para cada comprimento de onda, determinada pelo espectrofotômetro a partir de uma amostra do tubo do reator. Φ_λ (íon·fóton^{-1}) é o rendimento quântico do actinômetro para cada comprimento de onda λ. $n_{Fe^{2+}}$ (mol s^{-1}) é o número de íons Fe^{2+} formados (a partir da substância foto-sensível) que reage no intervalo de tempo irradiado, obtido experimentalmente com base na curva de calibração de [Fe^{2+}] (absorbância em função da concentração de íons Fe^{2+}). A_λ é a absorção espectral da solução do actinômetro dada pela expressão $A_\lambda = \varepsilon\, c\, l$, em que ε é o coeficiente de absorção molar, c é a concentração molar da solução e l é o caminho ótico percorrido. N_A é o número de Avogadro e E_λ (J fóton^{-1}) é a energia de um fóton de comprimento de onda λ calculada pela Equação (64), mostrada a seguir.

$$E_\lambda = hc/\lambda \quad (64)$$

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

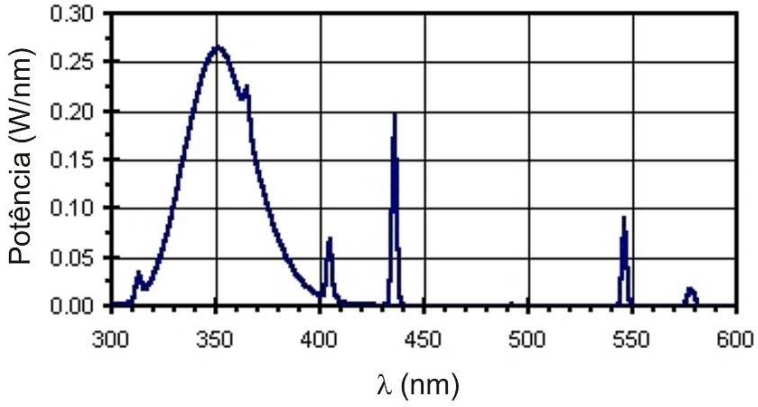


Figura 4.6 – Curva da distribuição espectral da lâmpada fluorescente de luz negra (Sylvania, *black light*, 40 W). (OSRAM SYLVANIA LTD, 2005)

A partir do resultado do cálculo de L_{inc}, pode-se obter a taxa de incidência de fótons P_0 (fóton s^{-1}) pela Equação (65).

$$P_0 = \sum_{\lambda} \left[\frac{S_{e,\lambda} T_{\lambda}}{E_{\lambda}} \right] L_{inc} \tag{65}$$

4.3 – Equipamentos e metodologias de análise

4.3.1 – Espectroscopia de absorção

A análise dos espectros de absorção das amostras coletadas durante os ensaios experimentais foi feita por meio de um espectrofotômetro (Biochrom, Libra S12) conectado a um computador. Estes espectros são uma das ferramentas que permitem a identificação de algumas substâncias contidas na amostra analisada. Este tipo de análise não é indicado para o acompanhamento da degradação de um composto por um POA, pois a formação de compostos intermediários pode influir nos resultados, uma vez que um destes compostos formados pode absorver luz num mesmo comprimento de onda do composto inicial.

4.3.2 – Carbono orgânico total

A determinação do carbono orgânico total (COT) é a melhor forma de acompanhar a degradação/remoção da carga orgânica dissolvida por meio de um processo oxidativo avançado. Isto se deve à formação de diversos compostos intermediários durante o processo de degradação do substrato orgânico, os quais são difíceis de identificar e quantificar, sendo necessária a quantificação da carga orgânica total do sistema. Além disso, outras técnicas para quantificação da matéria orgânica contido num meio aquoso, como a demanda química de oxigênio (DQO), não são adequadas devido a interferências causadas pelos reagentes utilizados em alguns tipos de POA, como os regentes de Fenton. A análise de COT foi feita por um analisador de TOC (*Total Organic Carbon*) da Analytik Jena (modelo multi N/C 3100), instalado no Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), e da Shimadzu (modelo 5000A), situado no Laboratório de Engenharia Ambiental e Controle de Qualidade (LEACQ). O princípio de análise consiste da determinação do carbono total (CT) por meio de uma oxidação termo-catalítica a alta temperatura, na qual toda matéria orgânica é oxidada a CO_2 e outros gases, e da determinação do carbono inorgânico (CI) por meio da oxidação, em condições ácidas, do

carbono inorgânico (carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono dissolvido). O dióxido de carbono produzido por reações químicas, oxidação e/ou acidificação é detectado por um detector infravermelho não dispersivo (MC-NDIR – *Multi Channel-Non Dispersive Infrared Detector*). A quantidade de carbono orgânico total (COT) é determinada pela diferença entre o CT e o CI.

4.3.3 – Teor de óleos e graxas

O teor de óleos e graxas (TOG) expressa a quantidade de material recuperado pela extração com um determinado solvente. É uma análise bastante empregada quando se trabalha com efluentes de petróleo. A metodologia empregada para determinação do TOG foi baseada na absorção de radiação na região do infravermelho, empregando um analisador de TOG (InfraCal TOG/TPH Modelo HATR-T2). A extração da parte orgânica da amostra foi feita em um funil de separação, onde foram introduzidas 100 a 250 mL de amostra e 10% v/v de n-hexano (utilizado como solvente), seguida de agitação e um período de repouso para separação das fases. A parte aquosa inferior foi descartada e a superior contendo a fase orgânica extraída foi filtrada com filtro contendo sulfato de sódio anidro ($NaSO_4$) para remoção de qualquer resquício de água. Então, foram coletadas 50 μL da parte extraída e introduzida no analisador de TOG para leitura. Foi utilizada uma curva de calibração previamente elaborada com amostras padrões.

4.3.4 – Determinação de cloretos

O método utilizado para a determinação de íons cloretos foi o método de Mohr, o qual é um método argentimétrico. A solução é titulada com nitrato de prata ($AgNO_3$), na presença de cromato de potássio (K_2CrO_4), que atua como indicador. O procedimento consistiu em adicionar 100 mL da amostra e em outro 100 mL de água destilada (branco). À cada um foi adicionado 1 mL de cromato de potássio e titulada com uma solução de nitrato de prata 0,0141 N até o aparecimento da cor vermelha alaranjada. Os volumes de solução de nitrato de prata consumidos para a amostra de água e o branco são anotados. A quantidade de cloretos foi dada em mg Cl^-/L e calculada pela Equação (66).

$$mg\,Cl^{-} = \frac{(A-B)\times N\times 35450}{C} \quad (66)$$

Onde, *A* é o volume de solução de nitrato de prata consumido na titulação da amostra. *B* é o volume de solução de nitrato de prata consumido na titulação do branco. *C* é o volume de amostra (mL). E *N* é a normalidade da solução de nitrato de prata.

4.4 – Planejamento Experimental

Foram aplicados dois tipos de planejamentos experimentais, seguindo a metodologia descrita por Barros *et al*. (2007) e Rodrigues & Iemma (2009): um planejamento experimental fatorial 2^3, com 2 níveis e 3 fatores, e um planejamento experimental 2^2 (com 2 níveis e 2 fatores) com ampliação em estrela com mais 4 pontos axiais e 3 pontos centrais (tripla repetição), tendo mais 3 níveis (2 dos pontos axiais e 1 do ponto central).

4.4.1 – Planejamento experimental 2^3

Para um planejamento fatorial 2^3, o modelo estatístico usado para estimar as respostas do planejamento fatorial em termos dos efeitos por unidade de variação dos fatores (x_1, x_2 e x_3) é mostrada na Equação (67).

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (67)$$

Os coeficientes da equação b_{ij} são os parâmetros do modelo estimados através do método dos mínimos quadrados. x_i são as variáveis codificadas, expressa como níveis máximos (+1) e mínimos (−1). $\hat{y}$ consiste na resposta do modelo.

O planejamento experimental fatorial 2^3 consiste de um total de 8 experimentos, combinando os níveis de máximo e mínimo dos três fatores. A Figura 4.7 mostra o esquema deste planejamento experimental, onde cada vértice corresponde a um ponto experimental. Os efeitos de cada variável podem ser analisados individualmente e em combinação com outra variável, como mostrado na Figura (4.8).

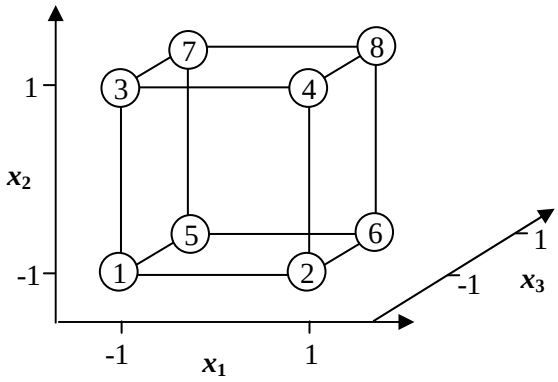


Figura 4.7 – Representação espacial planejamento experimental fatorial 2^3.

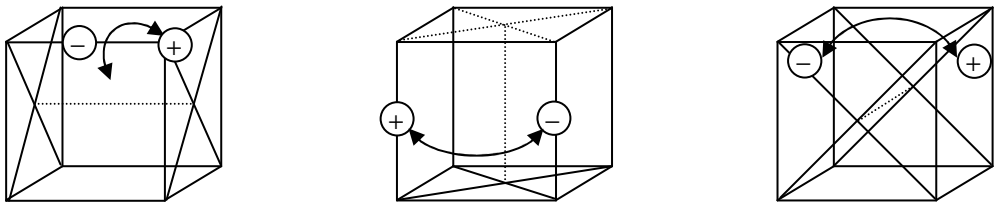


Figura 4.8 – Representação dos efeitos do planejamento experimental fatorial 2^3.

O planejamento fatorial 2^3 foi realizado para estudar a influência dos reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2) e a área irradiada na degradação do fenol, usado como poluente modelo para estudo do reator tubular parabólico de lâmpadas. Os valores das variáveis codificadas x_1 (Fe^{2+}), x_2 (H_2O_2) e x_3 (área irradiada), estão apresentados na Tabela 4.1. A área irradiada corresponde à utilização de 1 e 4 tubos, em que cada tubo equivale a 0,05 m^2 e ao aumento de 1 lâmpada fluorescente de luz negra de 40 W para cada tubo.

Tabela 4.1 – Valores das variáveis codificadas

x_i	**Variável**	**−1**	**+1**
x_1	Fe^{2+} (mM)	0,75	3
x_2	H_2O_2 (mM)	50	170,7
x_3	$A_{irradiada}$ (m^2)	0,05	0,20

4.4.2 – Planejamento experimental fatorial ampliado em estrela

O planejamento fatorial 2^2 ampliado em estrela, também chamado de planejamento composto central rotacional, consiste na rotação de 45° no quadrado formado pelos pontos do planejamento fatorial 2^2. Este planejamento consiste dos 4 pontos do planejamento experimental 2^2 (com 2 níveis e 2 fatores) mais 4 pontos axiais referentes à ampliação em estrela (com mais 2 níveis: $-\sqrt{2}$ e $+\sqrt{2}$) e 3 pontos centrais (tripla repetição no nível 0) para verificação do erro, perfazendo um total de 11 experimentos. Assim, os níveis codificados correspondentes ao valor mínimo (−1) e máximo (+1) empregado para cada variável do planejamento fatorial 2^2, além dos pontos axiais $-\sqrt{2}$ (ou −1,41) e $+\sqrt{2}$ (ou +1,41) referente à ampliação em estrela e o ponto central (0), são os mostrados na Figura 4.9.

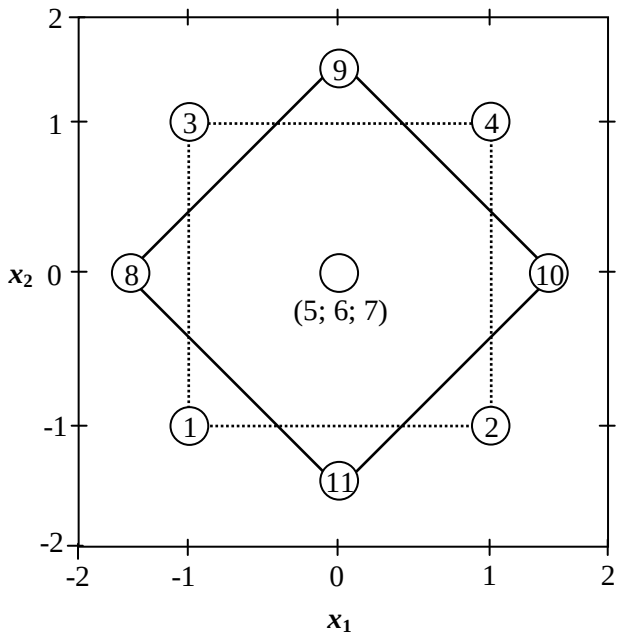


Figura 4.9 – Esquema do planejamento experimental ampliado em estrela para duas variáveis.

A partir dos dados do planejamento experimental em estrela é possível construir um modelo estatístico (polinomial quadrático), conforme Equação (68), o qual permite estimar os pontos ótimos de operação.

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} {x_1}^2 + b_{22} {x_2}^2 \qquad (68)$$

Em que os coeficientes da equação *b*ij representam os valores dos efeitos, x_i as variáveis codificadas e $\hat{y}$ a resposta do modelo.

Este tipo de planejamento foi aplicado para o estudo dos efeitos da capacidade de tratamento do reator tubular parabólico de lâmpadas (variáveis: concentração inicial de poluente (fenol) e volume de efluente) e da concentração de reagentes (variáveis: concentração de íons Fe^{2+} e concentração de H_2O_2).

A Tabela 4.2 mostra os valores das variáveis codificadas referentes ao volume de efluente (x_1) e à concentração inicial de fenol (x_2). O reator foi operado com um tubo e uma lâmpada e a concentração de peróxido de hidrogênio foi de 3 vezes o valor estequiométrico da carga orgânica inicial e a concentração dos íons ferrosos 1/100 do valor do peróxido de hidrogênio, conforme mostrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.2 – Valores das variáveis codificadas

x_i	**Variável**	$-\sqrt{2}$	**−1**	**0**	**+1**	$+\sqrt{2}$
x_1	V (*l*)	2	3,2	6,1	9	10,2
x_2	[Fenol] (mgC/L)	58,58	100	200	300	341,42

Tabela 4.3 – Concentração dos íons Fe^{2+} e do H_2O_2 para cada concentração inicial de fenol

[Fenol] (mgC/L)	**58,58**	**100**	**200**	**300**	**341,42**
[H_2O_2] (mM)	29,28	50,0	100,0	150,0	170,7
[Fe^{2+}] (mM)	0,2928	0,5	1,0	1,5	1,707

Os valores das variáveis codificadas referentes à concentração de íons ferrosos (x_1) e peróxido de hidrogênio (x_2) estão apresentados na Tabela 4.4. Para elaboração deste planejamento foram aproveitados os pontos experimentais referentes à face de trás do planejamento fatorial 2^3 (no qual foram analisadas as variáveis concentração de íons ferrosos, peróxido de hidrogênio e área irradiada), na qual a variável x_3 (área irradiada) é fixa no nível máximo (+1).

Tabela 4.4 – Valores das variáveis codificadas

x_i	**Variável**	$-\sqrt{2}$	**−1**	**0**	**+1**	$+\sqrt{2}$
x_1	[Fe^{2+}] (mM)	0,28	0,75	1,875	3	3,47

x_2	$[H_2O_2]$ (mM)	25	50	110,35	170,7	195,7

4.4.3 – Análise dos efeitos e da variância do planejamento experimento

A análise dos efeitos e dos erros dos planejamentos experimentais aplicados neste trabalho, realizadas a partir do gráfico de Pareto (teste p) e da análise de variância (teste F), seguiram a metodologia descrita por Barros *et al*. (2007) e Rodrigues & Iemma (2009). O gráfico de Pareto mostra quais os parâmetros apresentam influência estatística significativa para um nível de significância (ou confiança) de 95%. Assim, as variáveis significativas para o domínio estudado têm que apresentar uma probabilidade de significância (p) menor do que 0,05 ($p < 0,05$ ou 5%) para que o resultado seja significante.

Para se avaliar numericamente se o modelo proposto é significativo e analisar a qualidade de seu ajuste, foi usado o método da análise de variância (ANOVA). Para uma regressão ser estatisticamente significativa, a razão entre as médias quadráticas da regressão (MQ_R) e dos resíduos (MQ_r) ($MQ_R/MQ_r = F_{calculado}$) deve ser maior do que o valor de $F_{tabelado}$ (ou, conseqüentemente, a razão $F_{calculado}/F_{tabelado}$ ser maior do que 1), dado pelo grau de liberdade da soma quadrática devida à regressão ($p - 1$, em que p é o número de parâmetros significativos do modelo) e da soma quadrática do resíduo ($n - p$, em que n é o número de observações) para uma significância de 95%. Box & Draper (1987), citado por Barros *et al.*, 2007, comenta que quanto maior o valor de $F_{calculado}$ em relação ao de $F_{tabelado}$, maior a significância do modelo e a mesma é considerada elevada quando $F_{calculado}$ for 10 vezes o valor de $F_{tabelado}$. O coeficiente de determinação (ou coeficiente de regressão) R^2, dado pela razão da soma quadrática da regressão (SQ_R) pela soma quadrática total (SQ_T), foi utilizado para expressar o ajuste e, assim, a qualidade do modelo.

Capítulo 5

Resultados e discussões

5. Resultados e discussões

O trabalho foi realizado em etapas, nas quais estão distribuídos todos os resultados obtidos. Primeiramente, são mostrados os resultados do desenvolvimento do reator fotoquímico tubular parabólico com lâmpadas fluorescentes de luz negra, os quais serviram para verificar a funcionalidade do reator, bem como estudar a melhor configuração para o reator e, dessa forma, aprimorar seu uso. Os demais experimentos foram realizados com o reator em sua configuração básica a fim de estudar outras variáveis, não relevantes ao *design* do reator, e ter um comparativo direto com o uso da radiação solar. Em seguida, foi realizado um planejamento experimental para estudar e otimizar algumas variáveis, como a concentração de reagentes e a área irradiada. Até estes experimentos, todos os ensaios foram realizados com efluente sintético, utilizando o fenol como poluente modelo. Por último, são apresentados os resultados do processo foto-Fenton com o reator aplicado em efluentes reais, que são as águas produzidas em campos de produção de petróleo tratadas na estação de tratamento dos próprios campos e na unidade de processamento de gás natural.

Os resultados de degradação fotoquímica estão apresentados em termos de carbono orgânico total (COT) e de percentual do carbono orgânico total degradado (% *COT Degradado*), este, dado pela Equação (69), para nivelar todos os resultados, uma vez que a concentração inicial de cada experimento varia.

$$\%COT\ degradado = 100 - \left(\frac{COT_i}{COT_0} \times 100 \right) \tag{69}$$

Onde COT_i é o resultado de COT de cada amostra coletada no tempo *i* do ensaio experimental e COT_0 é o valor do COT coletada no tempo zero, ou seja, antes de iniciar o tempo reacional.

5.1 – Actinometria

Para calcular a taxa de incidência de fótons do reator fotoquímico tubular parabólico, foi empregada a técnica de actinometria utilizando um dos módulos do reator, contendo uma lâmpada fluorescente de luz negra (SYLVANIA, black light, 40 W) e um tubo de quartzo.

A Figura 5.1 mostra o número de íons Fe^{2+} formados a partir da substância foto-sensível (actinômetro) no intervalo de tempo decorrido experimentalmente (30 minutos), determinado a partir de uma curva de calibração elaborada previamente com valores conhecidos e analisada por um espectrofotômetro.

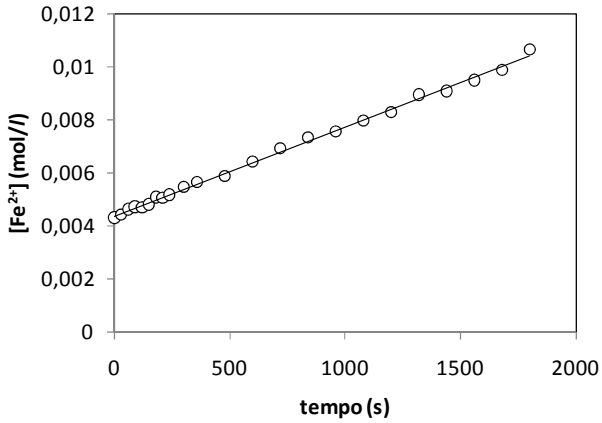


Figura 5.1 – Progresso da formação da concentração de íons Fe^{2+} a partir da solução da actinometria em função do tempo de irradiação. Equação da regressão linear: $y = 3\times10^{-6}x + 0{,}001$. Coeficiente de correlação linear: $R^2 = 0{,}9971$.

Derivando a equação obtida pela regressão linear dos pontos experimentais (Figura 5.1), pôde-se o número de íons Fe^{2+} formados, 3×10^{-6} mol·s^{-1}·l^{-1}. Considerando o volume de solução (3 L), tem-se 9×10^{-6} mol·s^{-1}.

Com o número de íons Fe^{2+} formados e os valores dos parâmetros e variáveis apresentados na Tabela 5.1, a partir das Equações (63) e (65) pôde ser obtida uma taxa de incidência de fótons (P_0) de $4{,}5 \times 10^{18}$ fótons·s^{-1}.

Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros para os cálculos da actinometria.

λ (nm)	$S_{e,\lambda}$ (W/W)	$(1-10^{-A})$	E_λ (J·fóton^{-1})	Φ_λ	T_λ	B_1 (mol·s^{-1}·W^{-1})	B_2 (fóton·J^{-1})
300	0,0011	1	6,6E-19	1,2162	93,6	2,0E+17	1,6E+17
305	0,0023	1	6,5E-19	1,2163	93,5	4,0E+17	3,3E+17
310	0,0051	1	6,4E-19	1,2147	93,5	9,1E+17	7,5E+17
315	0,0100	1	6,3E-19	1,2112	93,4	1,8E+18	1,5E+18
320	0,0194	1	6,2E-19	1,2105	93,2	3,5E+18	2,9E+18
325	0,0340	1	6,1E-19	1,2103	95,0	6,4E+18	5,3E+18
330	0,0509	1	6,0E-19	1,2102	95,1	9,7E+18	8,0E+18
335	0,0691	1	5,9E-19	1,2102	95,1	1,3E+19	1,1E+19
340	0,0880	1	5,8E-19	1,2099	95,1	1,7E+19	1,4E+19
345	0,1006	1	5,8E-19	1,2098	95,2	2,0E+19	1,7E+19
350	0,1031	1	5,7E-19	1,2096	95,2	2,1E+19	1,7E+19
355	0,0963	1	5,6E-19	1,2093	95,2	2,0E+19	1,6E+19
360	0,0434	1	5,5E-19	1,2091	95,2	9,1E+18	7,5E+18
365	0,0771	1	5,4E-19	1,2077	95,2	1,6E+19	1,3E+19
370	0,0554	1	5,4E-19	1,2063	95,2	1,2E+19	9,8E+18
375	0,0366	1	5,3E-19	1,2045	95,3	7,9E+18	6,6E+18
380	0,0234	1	5,2E-19	1,2018	95,1	5,1E+18	4,3E+18
385	0,0149	1	5,2E-19	1,1988	95,6	3,3E+18	2,8E+18
390	0,0091	1	5,1E-19	1,1949	95,5	2,0E+18	1,7E+18
395	0,0057	1	5,0E-19	1,19	95,6	1,3E+18	1,1E+18
400	0,0154	1	5,0E-19	1,1825	95,5	3,5E+18	3,0E+18
405	0,0143	1	4,9E-19	1,174	95,4	3,3E+18	2,8E+18
410	0,0017	1	4,8E-19	1,1634	95,3	3,9E+17	3,4E+17
415	0,0011	1	4,8E-19	1,1507	95,4	2,6E+17	2,3E+17
420	0,0011	1	4,7E-19	1,1329	95,4	2,6E+17	2,3E+17
425	0,0006	1	4,7E-19	1,1148	95,3	1,3E+17	1,2E+17
430	0,0366	1	4,6E-19	1,0937	95,3	8,3E+18	7,5E+18
435	0,0366	1	4,6E-19	1,0694	95,3	8,2E+18	7,6E+18
440	0,0000	1	4,5E-19	1,0694	95,2	0,0E+00	0,0E+00
					Σ	2,0E+20	1,6E+20

Nota: $B_1 = \frac{S_{e,\lambda}(1-10^{-A_\lambda})\Phi_\lambda T_\lambda}{E_\lambda}$ e $B_2 = \frac{S_{e,\lambda} T_\lambda}{E_\lambda}$.

5.2 – Efeito do tipo de processo

Um modo de avaliar o emprego das lâmpadas fluorescentes de luz negra no reator tubular parabólico utilizando o processo foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) foi comparar o mesmo com outros tipos de processos como o Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), o UV/H_2O_2 e a fotólise (UV). Assim, a Tabela 5.2 mostra os processos avaliados, bem com as condições experimentais de cada um.

Tabela 5.2 – Condições experimentais para cada tipo de processo utilizado.

Processo	Foto-Fenton	Fenton	UV/H_2O_2	Fotólise
$[H_2O_2]$ (mM)	100	100	100	–
$[Fe^{2+}]$ (mM)	1	1	–	–
$P_{Lâmpada}$ (W)*	160	–	160	160

*Cada lâmpada acionada corresponde a 40 W de potência.

Os resultados em termos de COT e % COT degradado para cada tempo reacional estão apresentados na Tabela 5.3. Estes experimentos foram realizados com 6 litros de efluente, contendo, inicialmente, uma média de 154 mgC/L de fenol. Na Figura 5.2, estes resultados são apresentados em termos de % COT degradado em função do tempo, mostrando um comparativo dos tipos de processos analisados.

Tabela 5.3 – Valores de COT e %COT degradado em função do tempo reacional para cada tipo de processo utilizado.

	Foto-Fenton		**Fenton**		**UV/H_2O_2**		**Fotólise**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	167,6	0,0	154,2	0,0	152,1	0,0	143,5	0,0
5	119,7	28,6	114,5	25,7	145,3	4,5	145,8	0,0*
15	90,1	46,2	109,8	28,7	144,4	5,1	141,2	1,5
30	76,7	54,2	105,9	31,3	150,0	1,4	147,3	0,0*
45	34,4	79,5	100,5	34,8	143,3	5,8	148,2	0,0*
60	8,8	94,8	93,4	39,4	142,5	6,3	146,8	0,0*
90	4,9	97,1	91,8	40,5	147,6	2,9	151,1	0,0*
120	0,0	100,0	88,6	42,5	148,7	2,2	140,9	1,8

*Os valores de % COT degradado negativo foram considerado como sendo zero.

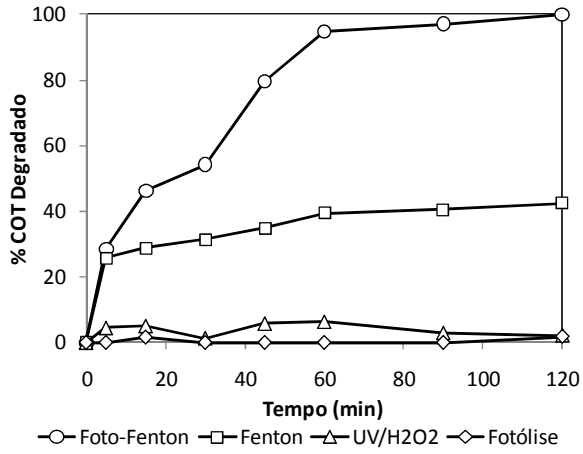


Figura 5.2 – Efeito do tipo do processo na degradação do fenol.

Como pode ser observado pela Figura 5.2, não houve degradação alguma do fenol apenas com o acionamento das lâmpadas de luz negra. Isto era previsto e se deve pela radiação UVA (320 – 400 nm) emitida pelas lâmpadas de luz negra não possuir energia suficiente para promover a dissociação das moléculas de água para produção do radical hidroxila ou degradação direta do substrato orgânico. Para que ocorresse a fotólise da água (Equação (13)) seria necessário o uso de radiação ultravioleta com comprimento de onda inferior a 190 nm, conforme citado por Braun *et al.* (1993). Caso semelhante ao da fotólise ocorreu com o emprego do processo UV/H_2O_2, o qual, praticamente, não apresentou degradação da matéria orgânica. A formação de radicais hidroxila pelo processo UV/H_2O_2 dar-se-ia pela dissociação do H_2O_2 sob irradiação UV (Equação (14)) com comprimentos de onda menores do que 300 nm (Neyens & Baeyens, 2003), valores estes inferiores aos alcançados pelas lâmpadas de luz negra.

Ainda pela Figura 5.2, a reação de Fenton (sem luz) apresentou uma taxa de degradação inicial elevada, semelhante ao processo foto-Fenton, mas apresentando uma significativa redução após 5 minutos de reação e, praticamente, estabilizando após 60 minutos. Esta estagnação no processo degradativo acontece quando todos os íons Fe^{2+} são convertidos a Fe^{3+} (Equação (15)), interrompendo a reação de Fenton e, conseqüentemente, a formação de radicais hidroxila, responsáveis pela degradação da matéria orgânica. Conforme reportado por Balanosky *et al.* (2000) e citado por Maciel *et al.* (2004), um dos fatores que contribuem para interrupção da reação de Fenton é que os íons Fe^{3+} podem formar complexos orgânicos estáveis com os produtos de degradação (principalmente os ácidos orgânicos) presentes no meio, como mostrado na Equação (70), impedindo a regeneração do Fe^{2+}.

$$Fe^{3+} + (RCO_2)^{2+} \rightarrow Fe^{3+}(RCO_2)^{2+} \qquad (70)$$

Com o processo foto-Fenton, como pode ser observado na Figura 5.2, a taxa de degradação do fenol foi bem acentuada, degradando praticamente toda matéria orgânica em uma hora de reação (com 94,8 % de degradação) e alcançando a degradação total (100 %) ao final da reação. Esses resultados mostram a importância da luz no processo, a qual induz a fotólise dos complexos de Fe^{3+}, reduzindo-o a Fe^{2+} e gerando mais um radical hidroxila (Equação (19)). A regeneração do Fe^{2+} também pode ocorrer com a fotólise dos complexos formados a partir do Fe^{3+} e dos produtos orgânicos gerados no processo degradativo (Equação (70)), conforme mostrado na Equação (71). Por conseguinte, os íons ferrosos regenerados pelas Equações (19) e (71) reagem novamente com o H_2O_2 disponível (Equação (15)),

gerando mais radicais hidroxila. Estes resultados evidenciam a importância do emprego da radiação no processo.

$$Fe^{3+}(RCO_2)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet} \quad (71)$$

5.3 – Capacidade de tratamento do reator tubular parabólico

Para verificar a capacidade de tratamento do reator tubular parabólico com lâmpadas, foi elaborado um planejamento experimental fatorial com ampliação em estrela (Figura 4.9), analisando as variáveis: volume do efluente e concentração do poluente; usando apenas um módulo do reator, ou seja, uma lâmpada e um tubo. Para que a concentração dos reagentes não fosse um fator que pudesse influenciar na degradação da carga orgânica, uma vez que há um valor estequiométrico teórico para a quantidade de peróxido de hidrogênio em relação à quantidade de carbono, foi estabelecida a concentração de peróxido de hidrogênio como três vezes o valor estequiométrico e a concentração de íons ferrosos como uma razão de 1/100 da concentração de peróxido de hidrogênio. Os resultados em termos de COT e percentual de COT degradado dos onze experimentos referentes ao planejamento experimental do tipo estrela, bem como os valores das variáveis codificadas e o equivalente em termos de concentração dos reagentes utilizada para cada condição experimental, estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Resultados do planejamento experimental fatorial 2^2 ampliado em estrela, para as variáveis: volume do efluente e concentração de poluente.

Níveis	**− +**		**− −**		**+ −**		**+ +**	
x_1; x_2	3,2L; 300mgC/L		3,2L; 100mgC/L		9L; 100mgC/L		9L; 300mgC/L	
Fe^{2+}; H_2O_2	1,5mM; 150mM		0,5mM; 50mM		0,5mM; 50mM		1,5mM; 150mM	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	305,8	0,0	109,3	0,0	106,3	0,0	293,0	0,0
5	256,3	16,2	87,0	20,5	84,9	20,1	285,5	2,5
15	251,8	17,7	79,8	27,0	85,7	19,4	276,2	5,7
30	254,1	16,9	67,2	38,5	86,1	19,0	268,2	8,4
45	189,0	38,2	47,1	56,9	66,3	37,6	212,8	27,4
60	163,3	46,6	32,6	70,2	59,9	43,6	195,2	33,4
90	115,7	62,2	11,9	89,1	43,6	59,0	178,2	39,2
120	66,0	78,4	5,4	95,0	33,2	68,8	150,3	48,7
Níveis	**−1,4 0**		**0 −1,4**		**+1,4 0**		**0 +1,4**	
x_1; x_2	2L; 200mgC/L		6,1L; 58,58mgC/L		10,2L; 200mgC/L		6,1L; 341,42mgC/L	
Fe^{2+}; H_2O_2	1mM; 100mM		0,293mM; 29,3mM		1mM; 100mM		1,707mM; 170,7mM	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	184,5	0,0	56,6	0,0	187,4	0,0	353,4	0,0
5	161,4	12,5	44,3	21,7	179,2	4,4	275,3	22,1
15	151,9	17,7	40,8	27,9	179,1	4,4	269,7	23,7
30	140,6	23,8	38,7	31,6	171,8	8,3	269,8	23,6
45	96,9	47,5	31,0	45,2	147,5	21,3	219,7	37,8
60	66,5	63,9	24,3	57,1	145,2	22,5	194,0	45,1
90	26,1	85,8	13,9	75,4	133,8	28,6	171,3	51,5
120	8,9	95,2	8,2	85,5	115,9	38,1	126,0	64,3
Níveis	**0 0**		**0 0**		**0 0**			
x_1; x_2	6,1L; 200mgC/L		6,1L; 200mgC/L		6,1L; 200mgC/L			
Fe^{2+}; H_2O_2	1mM; 100mM		1mM; 100mM		1mM; 100mM			
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado		
0	187,4	0,0	180,8	0,0	188,4	0,0		
5	164,6	12,2	161,0	11,0	165,6	12,1		
15	162,4	13,4	151,4	16,3	163,1	13,5		
30	162,2	13,4	150,2	16,9	161,4	14,3		
45	127,3	32,1	117,6	35,0	126,3	32,9		
60	112,2	40,1	106,1	41,3	110,5	41,3		
90	88,6	52,7	86,4	52,2	92,7	50,8		
120	67,1	64,2	63,7	64,8	66,9	64,5		

5.3.1 – Influência do volume

A Figura 5.3 mostra a influência do volume de efluente a ser tratado para uma mesma concentração inicial de poluente (fenol). Em todas as condições pode ser observado um mesmo comportamento, a taxa de degradação diminui com o aumento do volume. Como o reator opera em regime de batelada, este comportamento deve-se ao conseqüente aumento do tempo em que o efluente permanece na "zona escura", ou seja, no reator de circulação, com o aumento do volume a ser tratado e, desta forma, diminuindo o tempo de irradiação sofrida por uma mesma fração de compostos foto-reativos (como o complexo férrico $Fe(OH)^{2+}$) devido à diminuição do número de passagem pelo reator e, desta forma, reduzindo a regeneração dos íons ferrosos a partir destes compostos (Equação (19) e Equação (71)).

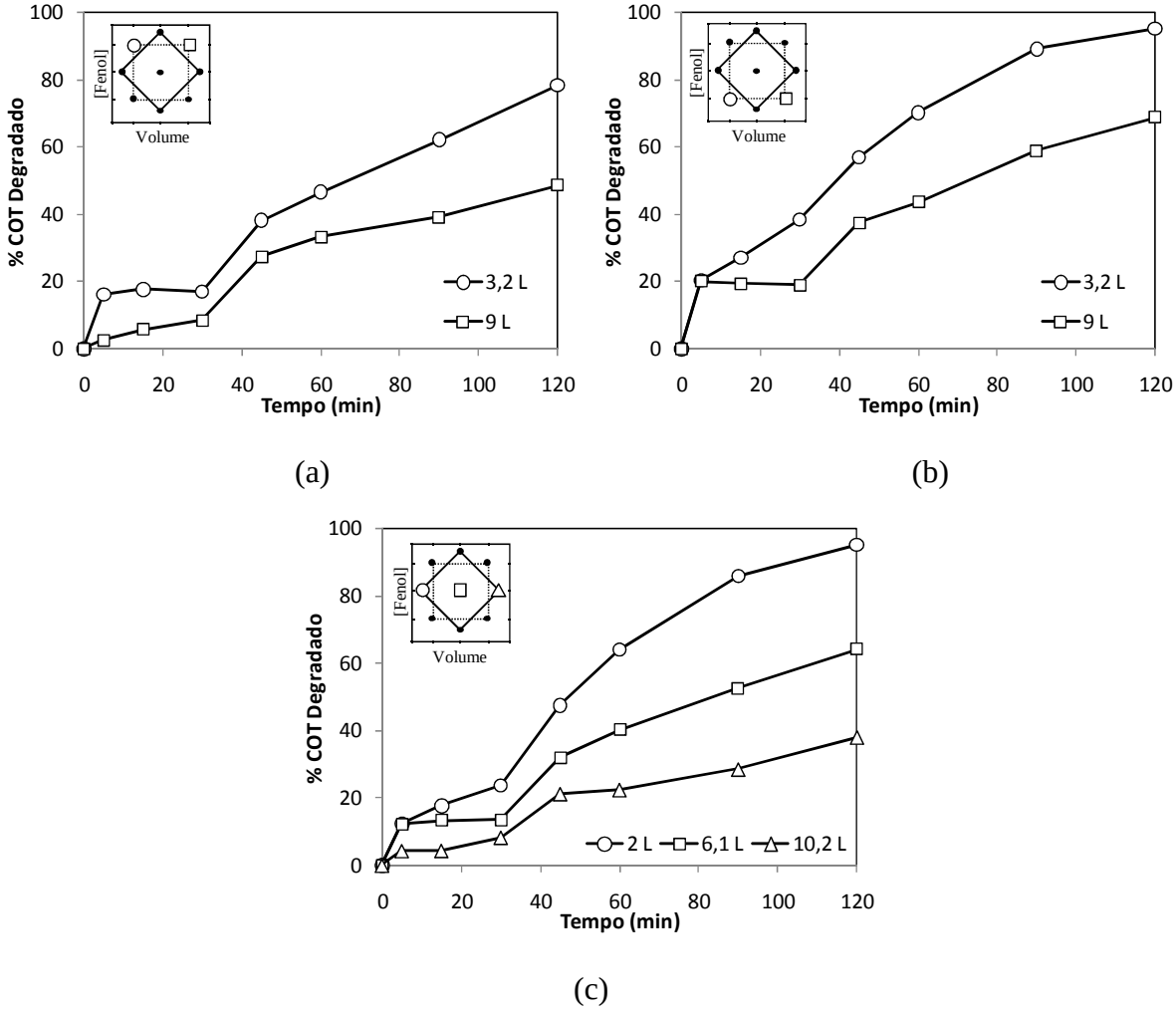


Figura 5.3 – Influência do volume de efluente na degradação do fenol com concentração de: (a) 300 mgC/L; (b) 100 mgC/L; (c) 200 mgC/L.

A Figura 5.4 apresenta um gráfico do percentual de COT degradado em função do volume de efluente tratado para os tempos de 60 e 120 minutos de reação, nas condições em que a concentração inicial de fenol é constante em seu nível 0 ([Fenol] = 200 mgC/L) do planejamento experimental, mostrado na Figura 5.3c. O gráfico da Figura 5.4 mostra um decaimento linear do percentual de COT degrado em função do volume para estas condições experimentais.

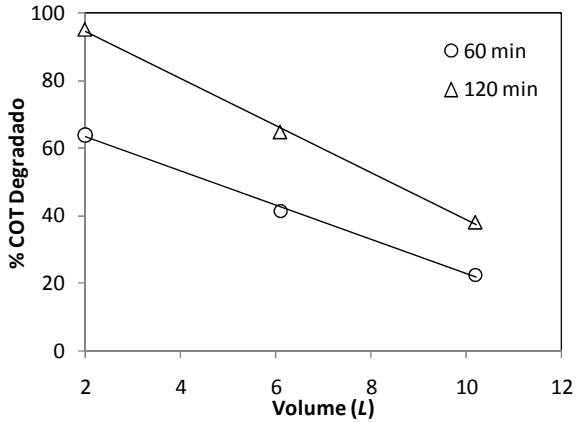
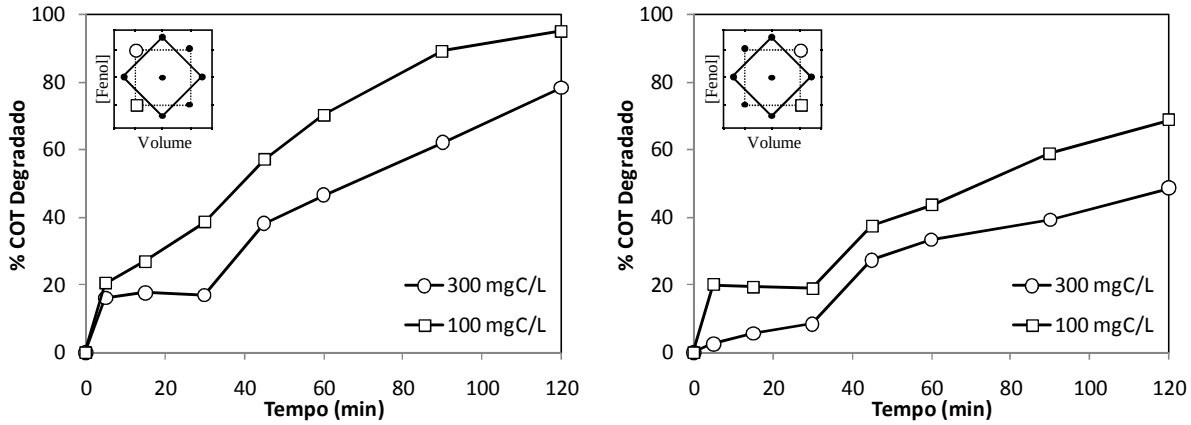


Figura 5.4 – % COT degradado em função do volume de efluente para 60 e 120 minutos de reação. Equações das regressões lineares: $y_{(60\ min)} = -5{,}0488x + 73{,}364$, $R^2 = 0{,}9972$; $y_{(120\ min)} = -6{,}9634x + 108{,}51$, $R^2 = 0{,}9986$.

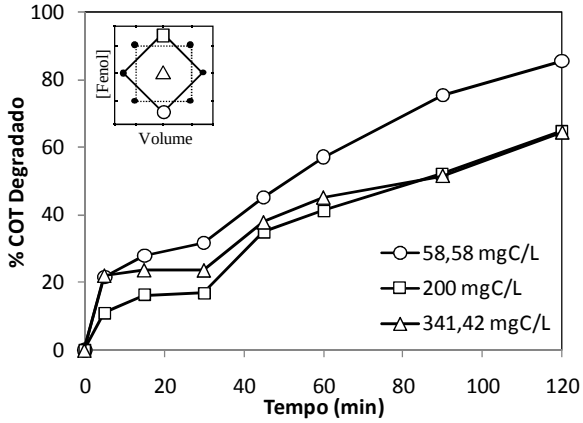
5.3.2 – Influência da concentração de poluente

A Figura 5.5 mostra a influência da concentração do poluente (fenol) no processo degradativo, em termos de percentual de COT degradado, para um mesmo volume, de acordo com cada região do planejamento experimental. Nos gráficos ‘a’ e ‘b’ pode ser observada uma diminuição na taxa de degradação com o aumento da concentração inicial de fenol. Este comportamento era esperado devido ao aumento da quantidade de matéria orgânica para ser degradada. Este efeito foi observado por outros autores (como Pera Titus *et al.*, 2004), contudo, mantendo as concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio fixas e não com as concentrações proporcionais à quantidade de matéria orgânica. No gráfico ‘c’ o aumento da concentração inicial de fenol de 58,58 mgC/L para 200 mgC/L acarreta na redução da taxa de degradação do fenol, contudo, ao aumentar a concentração inicial de fenol de 200 mgC/L para 341,42 mgC/L há um pequeno aumento na taxa de degradação do fenol. Este comportamento, contrário ao esperado, pode ser devido à maior facilidade do radical hidroxila teve em encontrar e reagir com os compostos orgânicos (devido à maior quantidade

de orgânicos presente no meio) e, conseqüentemente, reduzindo as reações do mesmo com espécies seqüestrantes de radicais (como os próprios reagentes e subprodutos). Esta e outras possíveis causas podem estar associadas ao efeito sinergético da concentração de fenol com a concentração de reagentes utilizada nesta condição experimental.



(a) (b)



(c)

Figura 5.5 – Influência da concentração de poluente na degradação do fenol para um volume total de efluente de: (a) 3,2 L; (b) 9 L; (c) 6,1 L.

5.3.3 – Determinação da superfície de resposta e das curvas de nível

A Tabela 5.5 mostra os níveis codificados e os valores das variáveis utilizadas para determinação dos parâmetros do modelo quadrático (Equação (68)), ou seja, o volume (x_1) e a concentração de fenol (x_2), além dos valores da variável dependente (variável resposta), $\hat{y}_{60min}$, correspondente ao percentual de COT degradado em 60 minutos de reação. Esses

dados são referentes ao planejamento fatorial ampliado em estrela, conforme mostrado na Figura 4.9.

Tabela 5.5 – Valores das variáveis codificadas para o planejamento ampliado em estrela

Volume (L)	**[Fenol] (mM)**	x_1	x_2	$\hat{y}_{60min}$
3,2	100	-1	-1	70,2
9,0	100	1	-1	43,6
3,2	300	-1	1	46,6
9,0	300	1	1	33,4
6,1	200	0	0	40,1
2,0	200	-1,41	0	63,9
10,2	200	1,41	0	22,5
6,1	58,58	0	-1,41	57,1
6,1	341,42	0	1,41	45,1
6,1	200	0	0	41,3
6,1	200	0	0	41,3

Os parâmetros b_{ij} do modelo empírico (Equação (68)) foram calculados utilizando o *software Statistica 7.0* a partir dos dados da Tabela 5.5. A Equação (71) mostra esses parâmetros.

$$\hat{y}_{60min} = 40{,}89 - 12{,}31x_1 - 6{,}36x_2 + 3{,}35x_1x_2 + 1{,}48{x_1}^2 + 5{,}45{x_2}^2 \quad (71)$$

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram, respectivamente, a superfície de reposta e as curvas de contorno do modelo calculado para o tempo de 60 minutos de reação (Equação (71)). Pela superfície de resposta (Figura 5.6), pode ser observado o aumento do percentual COT degradado com a diminuição do volume (x_1) e da concentração inicial de fenol (x_2) e, ainda, que não há um ponto de inflexão, ou seja, a região compreendida por estas condições experimentais não abrange o ponto ótimo (de máxima degradação). As curvas de níveis (Figura 5.7) também indicam esse comportamento. Isso era esperado e mostra que o percentual de COT degradado é inversamente proporcional ao aumento de ambas as variáveis (volume e concentração inicial de fenol). Assim, a mudança da região das condições experimentais não mudaria este comportamento, mas, provavelmente, com a redução nas condições experimentais (valores de máximo e mínimo) seria alcançada o percentual de COT degradado máximo (100%) em uma dada condição experimental e, posteriormente, se estabilizando neste percentual máximo para qualquer valor menor do que este.

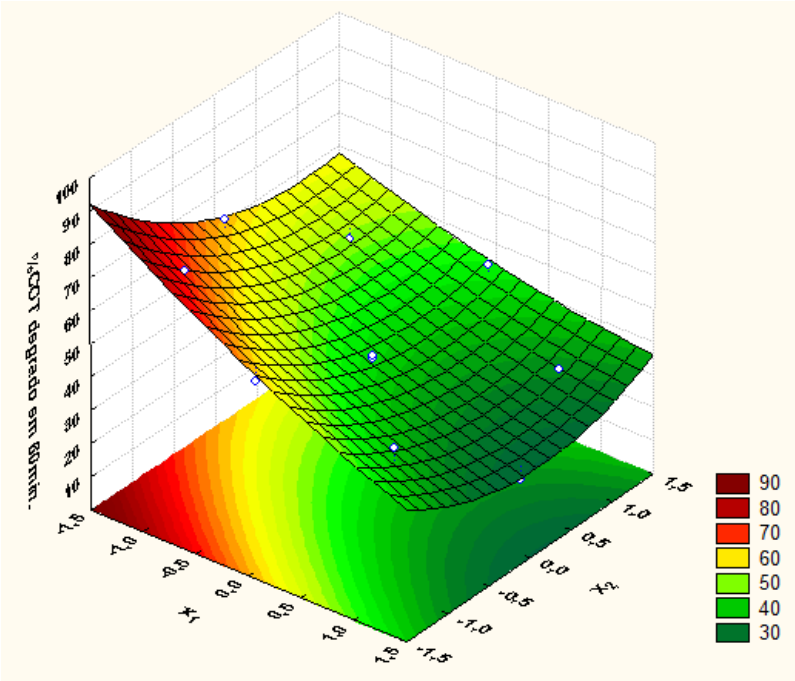


Figura 5.6 – Superfície de resposta do modelo da Equação (71), para as variáveis x_1 (volume) e x_2 (concentração inicial de fenol) em relação ao % de COT degradado em 60 minutos de reação.

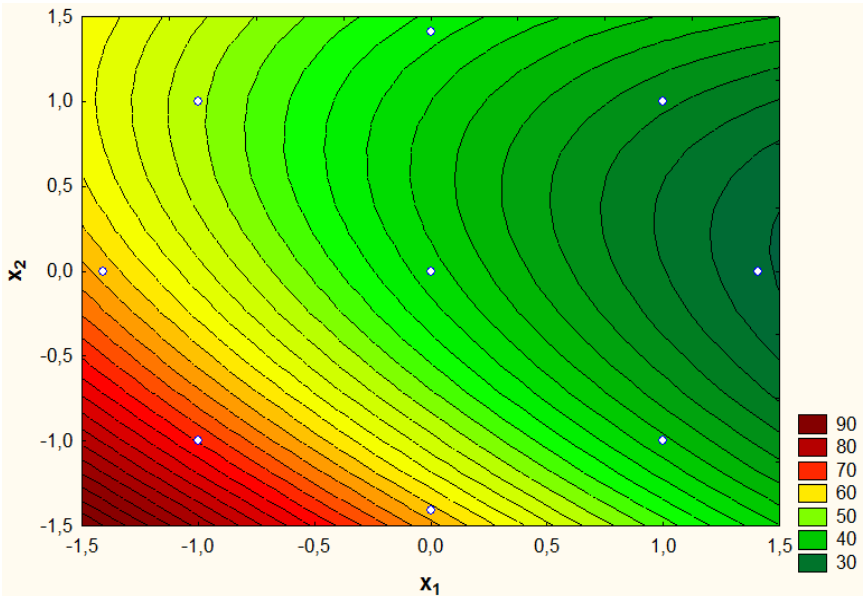


Figura 5.7 – Curvas de níveis descritas pelo modelo da Equação (71), para as variáveis x_1 (volume) e x_2 (concentração inicial de fenol) em relação ao % de COT degradado em 60 minutos de reação.

A Figura 5.8 apresenta o gráfico de Pareto para o modelo. Este gráfico mostra quais os parâmetros apresentam influência estatística significativa para um nível de significância (ou confiança) de 95%. Pelo gráfico, os parâmetros das variáveis lineares (L) e das variáveis quadráticas (Q) relacionadas ao volume (x_1) e à concentração inicial de fenol (x_2), além do parâmetro da variável linear x_1 em relação à x_2 (x_1(L) x x_2(L)), foram significativas para o domínio estudado, ou seja, $p < 0,05$. p é probabilidade de significância para um nível de confiança de 95% (conforme adotado) e os parâmetros que atingiram ou ultrapassaram a linha tracejada do gráfico são considerados significantes. Para simplificar o modelo (Equação 71), conforme citado por Rodrigues e Iemma (2009), pode-se excluir os parâmetros com uma pequena ou nenhuma significância (influência) sobre o resultado final do ajuste. Desse modo, o parâmetro da variável quadrática do volume (x_1(Q)) foi considerado pouco significativo para os cálculos da análise da variância (Tabela 5.6). O gráfico de Pareto da Figura 5.8 ainda indica que todas as variáveis apresentam um efeito negativo no processo, sendo o volume a variável com o maior efeito sobre o percentual de COT degradado.

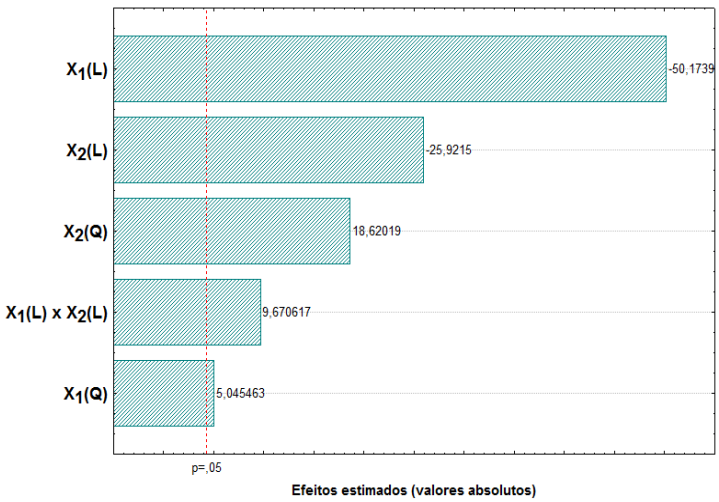


Figura 5.8 – Gráfico de Pareto dos parâmetros lineares (L) e quadráticos (Q) das variáveis x_1 (volume) e x_2 (concentração inicial de fenol) para o % COT degradado em 60 minutos de reação.

A Tabela 5.6 apresenta a análise de variância do modelo. O modelo apresentou um bom coeficiente de determinação (R^2 = 0,954), explicando 95,4 % da variação total das respostas. Na verificação da regressão, como $F_{cal}/F_{tab} > 1$, a regressão foi estatisticamente significativa.

Tabela 5.6 – Análise de variância.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{calculado}$ (95%)	$F_{tabelado}$ (95%)	F_{cal}/F_{tab}
Regressão	1742,2	4	435,55	31,14	4,53	6,87
Resíduos	84,92	6	13,99			
Erro puro	0,96	6	0,16			
Total	1826,12	10			R^2 =	0,9540

O ajuste do modelo pode ser verificado na Figura 5.9, o qual mostra o diagrama de dispersão dos valores calculados pelo modelo em função dos valores observados e o ajuste da regressão (linha em vermelho), para um intervalo de confiança de 95 % (linhas tracejadas em azul). Neste gráfico pode-se verificar que a maioria dos pontos está dentro dos limites de confiança estabelecidos, com muitos pontos próximos da linha de regressão, e alguns pontos encontram-se fora do limite de confiança.

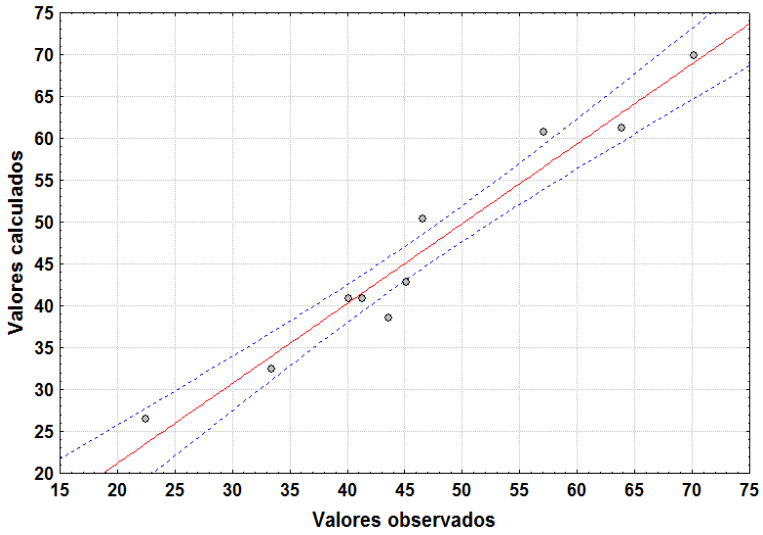


Figura 5.9 – Diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados, para os limites de confiança de ± 95 %.

5.4 – Influência da área irradiada

5.4.1 – Teste com a radiação UVA proveniente das lâmpadas fluorescentes de luz negra

A Tabela 5.7 mostra os resultados da variação da área irradiada (área lateral externa do tubo de quartzo) pelas lâmpadas fluorescentes de luz negra do reator fotoquímico tubular parabólico. Cada 0,05 m^2 de área irradiada equivalem a um tubo de quartzo do reator

fotoquímico tubular parabólico irradiado por uma lâmpada fluorescente de luz negra de 40 W. O volume de operação foi de 6 litros e a concentração inicial média do fenol, em termos de carbono orgânico total, foi de 165 mgC/L. As concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio usados foram 1 mM e 100 mM, respectivamente.

Tabela 5.7 – Resultados da variação da área irradiada pelas lâmpadas fluoresc. de luz negra.

$A_{irr.}(m^2)$	**0,05**		**0,1**		**0,15**		**0,2**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	169,0	0,0	163,5	0,0	163,2	0,0	167,6	0,0
5	132,6	21,6	119,1	27,2	114,6	29,8	119,7	28,6
15	119,5	29,3	107,4	34,3	107,2	34,3	90,1	46,2
30	107,5	36,4	97,0	40,7	93,7	42,6	76,7	54,2
45	81,3	51,9	64,3	60,7	53,7	67,1	34,4	79,5
60	72,8	56,9	47,0	71,3	33,3	79,6	8,8	94,8
90	64,8	61,7	32,9	79,9	5,0	96,9	4,9	97,1
120	33,1	80,4	16,8	89,8	0,4	99,7	0,0	100,0

O gráfico da Figura 5.10 mostra a evolução da taxa de degradação do fenol com a área irradiada. Os valores de degradação da reação de Fenton (sem irradiação) que estão disponíveis na Tabela 5.3 foram usados a título de comparação. Como pode ser observado nesta figura, nos primeiros minutos de reação não há uma diferença significativa entre os resultados dos experimentos, devido a, inicialmente, prevalecer a reação de Fenton, que não necessita de luz para ocorrer. Após estes primeiros minutos de reação, quando as reações que envolvem a luz começam a prevalecer, pode ser observado que a taxa de degradação aumenta com o aumento da área irradiada. Esse comportamento é devido ao aumento da área irradiada favorecer a absorção de fótons (luz) pelos complexos foto-reativos que são gerados no mecanismo reacional, como o $Fe(OH)^{2+}$ e $Fe^{3+}(RCO_2)^{2+}$, responsáveis pela regeneração dos íons ferrosos e ainda geração de radicais hidroxila (Equação (19) e (71)).

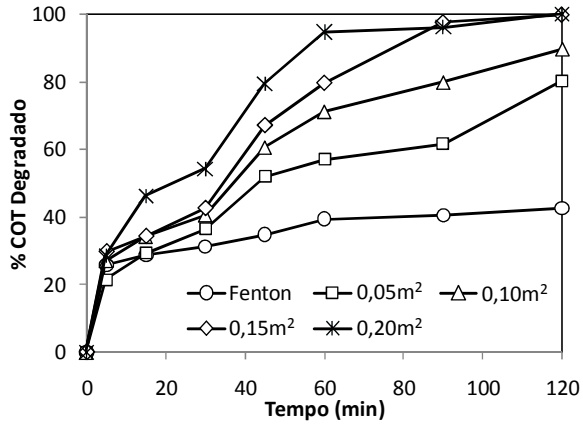
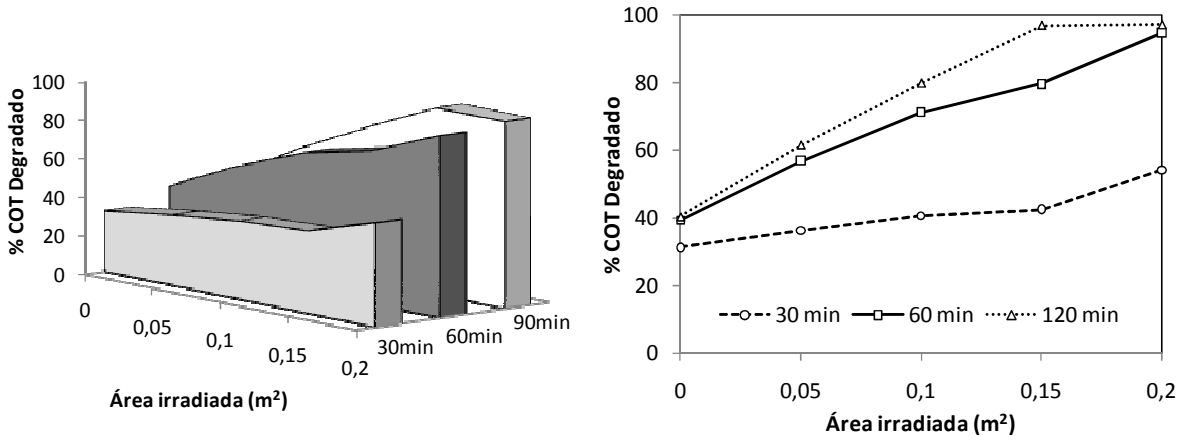


Figura 5.10 – Influência da área irradiada na degradação do fenol, utilizando lâmpadas fluorescentes de luz negra. Condições: $[H_2O_2]$ = 100 mM; $[Fe^{2+}]$ = 1 mM.

Este comportamento da área irradiada no processo pode ser melhor visualizado nos gráficos da Figura 5.11, os quais apresentam os percentuais de COT degradado em função da área irradiada para os tempos de 30, 60 e 120 minutos de reação. Pode ser observada uma evolução linear do percentual de degradação do fenol em função da área irradiada, a qual se torna mais acentuada e significativa, com o aumento do tempo, onde prevalecem as reações que envolvem a luz (como a Equação 19) e não a reação de Fenton, que é mais intensa no início da reação onde a presença do ferro em sua valência II é maior. Ainda pode ser observado que, para o tempo de 120 minutos de reação, o percentual máximo de degradação é alcançado com 0, 15 m^2 de área irradiada. Assim, para este tempo de reação em específico, acima de 0,15 m^2 estaria havendo perda desnecessária de energia, uma vez que aumento da área irradiada aumenta também o número de lâmpadas utilizadas. Um comportamento semelhante foi obtido por Mota *et al.* (2005) com o aumento da intensidade de luz sobre uma área fixa em um reator fotoquímico multi-lâmpadas. Um comparativo entre este reator multi-lâmpada e o tubular parabólico, desenvolvido neste projeto, é mostrado na seção 5.7.



(a) (b)

Figura 5.11 – Percentual de COT degradado em função da área irradiada por lâmpadas de luz negra aos 30, 60 e 90 minutos de reação, para as seguintes condições experimentais: $[H_2O_2]$ = 100 mM; Fe^{2+} = 1mM.

5.4.2 – Teste com a radiação solar

O estudo da área irradiada também foi feito empregando a radiação solar. Para isso, o reator fotoquímico tubular parabólico foi reconfigurado para operar com radiação solar (Figura 4.1), mantendo as mesmas condições de área irradiada. A Tabela 5.8 apresenta os resultados em termos de percentual de COT degradado, bem como de COT (em mgC/L), obtidos com a variação da área irradiada pelo sol. Os ensaios experimentais foram realizados com 6 litros de efluente contendo fenol e utilizando 1 mM de íons ferrosos e 100 mM de peróxido de hidrogênio.

Tabela 5.8 – Resultados da variação da área irradiada pelo sol.

$A_{irr.}$ (m^2)	**0,05**		**0,1**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	153,3	0,0	158,3	0,0
5	93,4	39,1	99,0	37,5
15	89,4	41,7	77,3	51,2
30	80,4	47,6	53,3	66,4
45	44,4	71,0	7,8	95,1
60	23,4	84,7	6,4	96,0
90	7,2	95,3	5,3	96,7
120	5,4	96,4	6,4	96,0
$A_{irr.}$ (m^2)	**0,15**		**0,2**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	155,4	0,0	152,4	0,0
5	84,8	45,4	77,9	48,9
15	63,6	59,1	52,5	65,6
30	39,4	74,6	32,3	78,8
45	7,8	95,0	7,5	95,1
60	3,4	97,8	6,3	95,8
90	3,9	97,5	0,0	100,0
120	6,4	95,9	1,6	98,9

Para verificar se houve alguma perda por evaporação do poluente devido às temperaturas mais elevadas obtidas nos experimentos solares, as quais alcançaram valores superiores a 40° C, foi realizado um experimento "branco", sem adicionar os reagentes oxidantes. A Tabela 5.9 (e, posteriormente, na Figura 5.12) mostra os resultados deste experimento, na qual pode ser verificado que, praticamente, não há alteração do COT.

Tabela 5.9 – Resultados da verificação da evaporação do fenol nos experimentos solares.

$A_{irr.}$ (m^2)	**0,2**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	253,3	0,0
5	251,0	0,9
30	248,5	1,9
60	258,6	0,0
90	253,0	0,1
120	248,3	2,0

A Figura 5.12 mostra o efeito do aumento da área irradiada na taxa de degradação do fenol, utilizando a radiação solar. Foi verificado que o aumento da área irradiada acarreta em um aumento na taxa de degradação do fenol. Comportamento, este, análogo ao obtido com o emprego da radiação emitida pelas lâmpadas fluorescentes de luz negra, contudo, de forma mais abrupta. Nota-se uma pequena diferença em relação à taxa de degradação obtida com as áreas irradiadas de 0, 15 e 0,2 m^2, o que pode ser um indício de que o sistema está próximo a atingir um patamar máximo de energia. Nesta condição, há energia (fótons) disponível suficiente para ser absorvida por toda fração de complexos férricos foto-reativos que atravessa a área irradiada e, assim, serem reduzidos a íons ferrosos, comentado por Pignatello *et al*. (2006).

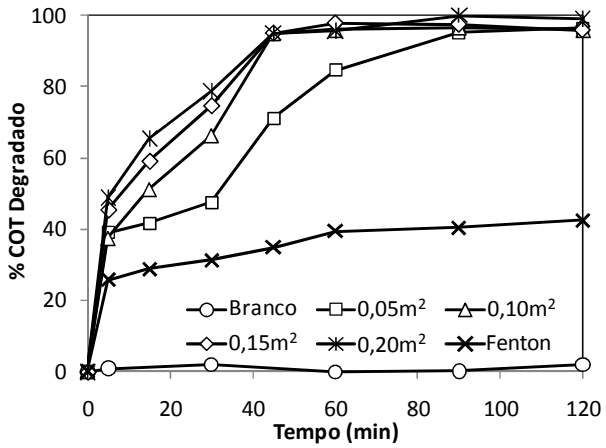


Figura 5.12 – Influência da área irradiada na degradação do fenol (155 mgC/L), utilizando radiação solar. Condições: $[H_2O_2]$ = 100 mM; $[Fe^{2+}]$ = 1 mM.

Nos gráficos da Figura 5.13 são apresentados os percentuais de COT degradado em função da área irradiada pelo sol para 15, 30 e 45 minutos de reação, mostrando de forma mais clara o efeito da luz no sistema. Nesta figura, pode ser observado que o efeito do aumento da área irradiada com o sol é semelhante ao aumento da área irradiada com as lâmpadas de luz negra, porém com o aumento da área irradiada obtendo um efeito mais acentuado, ou seja, uma maior variação do percentual de COT degradado com o aumento do tempo de degradação. Ainda pode ser observado que, para o tempo de 45 minutos, com 0,1 m^2 de área irradiada já foi alcançado um percentual de degradação máximo. Desta forma, acima deste valor, para este tempo reacional, o sistema estaria operando de forma superdimensionada, havendo um "excesso" de energia (radiação) no sistema.

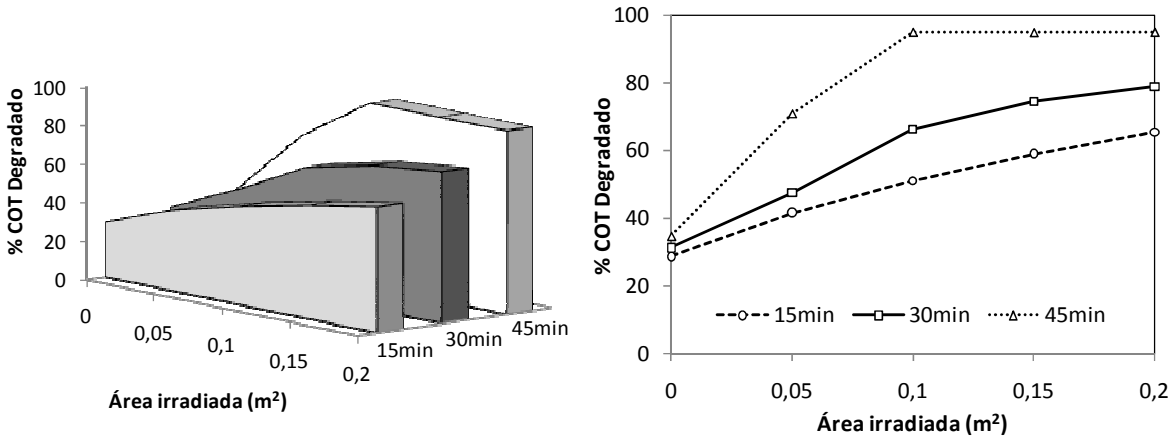


Figura 5.13 – Percentual de COT degradado em função da área irradiada pelo sol aos 15, 30 e 45 minutos de reação, para as seguintes condições experimentais:
[Fenol] = 155 mgC/L; [H_2O_2] = 100 mM; [Fe^{2+}] = 1mM.

5.4.3 – Influência do tipo de radiação

Os gráficos da Figura 5.14 mostram um comparativo do emprego das lâmpadas fluorescentes de luz negra (radiação UVA) com o do sol na degradação do fenol, para o percentual de COT degradado em função da área irradiada por cada fonte de radiação, para os tempos de 15, 30, 45 e 60 minutos de reação. Os valores do COT e do percentual de COT degradado estão contidos nas Tabelas 5.7 e 5.8.

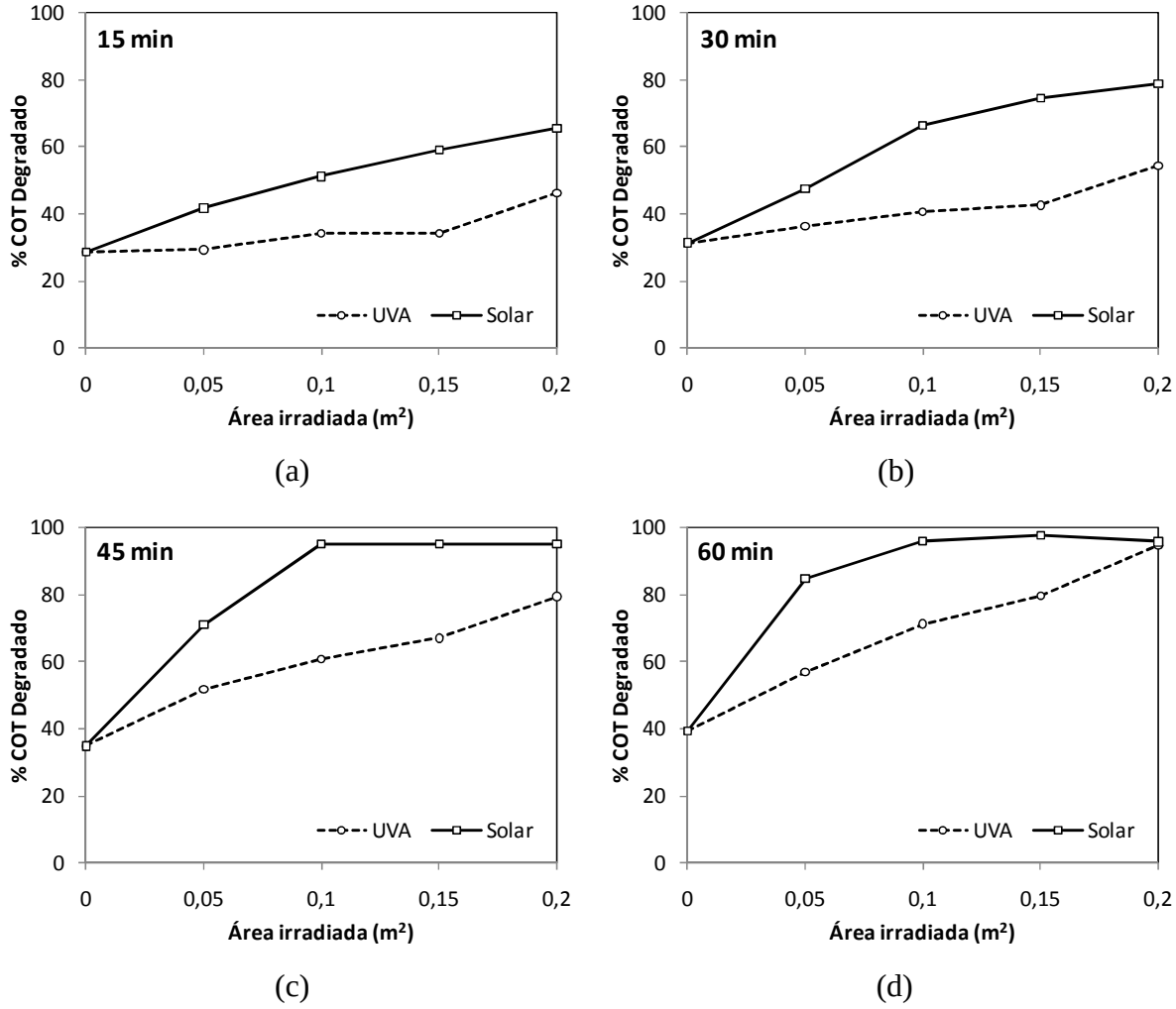


Figura 5.14 – Comparativo do tipo de radiação utilizada (UVA ou solar) na degradação do fenol, para $[H_2O_2]$ = 100 mM, $[Fe^{2+}]$ = 1 mM, nos tempos de reação de: (a) 15, (b) 30, (c) 45 e (d) 60 minutos.

Os resultados apresentados nestes gráficos mostram que, para todos os tempos reacionais, o uso da irradiação solar apresenta um maior percentual de degradação da matéria orgânica do que com o uso das lâmpadas, exceto para uma área irradiada de 0,2 m^2 no tempo de 60 minutos, no qual foi obtido, com ambas as fontes de radiação, o mesmo percentual de degradação, como mostrado no gráfico 'd'. Nesta última condição, o emprego de uma área irradiada de 0,2 m^2 estaria atingido sua condição ótima de intensidade de radiação (de máxima conversão das espécies foto-reativas e, por conseguinte, de máxima degradação), para com o emprego das lâmpadas. Ou seja, há energia suficiente e disponível para que toda a fração dos complexos foto-reativos do processo reacional que atravessa a área irradiada possa absorver a energia (fótons) necessária para reagirem. É evidente o melhor desempenho obtido com a

radiação solar, com resultados alcançados até 55% melhores do que com os obtidos com as lâmpadas.

Um dos fatores que pode ter contribuído para o melhor desempenho da radiação solar é sua maior irradiância. Segundo dados do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), a irradiância solar média (potência incidente em uma superfície, por unidade de área, em W/m^2) que chega à superfície em um dia claro (sem nuvens), condição em que foram realizados os experimentos, é de 1000 W/m^2. Os dados fornecidos pelo fabricante das lâmpadas fluorescentes de luz negra de 40 W indicam que a mesma possui uma irradiância máxima de 250 W/m^2. Dessa forma, uma quantidade maior de energia (fótons) chega ao reator quando é utilizada a radiação solar, favorecendo a absorção da mesma pelos compostos foto-sensíveis.

Outro fator pode ser devido ao efeito térmico causado pela temperatura mais elevada dos experimentos solares (que atingiram em torno de 40° C) comparada à temperatura dos experimentos feitos com as lâmpadas (média de 24° C). O aumento da temperatura pode aumentar a taxa de reação, reduzindo assim o tempo necessário para degradar completamente a carga orgânica, conforme verificado por Gernjak *et al*. (2006).

Para verificar o efeito da temperatura no sistema, foram feitos testes em um reator fotoquímico de imersão acoplado a um tanque de mistura encamisado (Figura 4.4), que permite um controle da temperatura por meio de um banho termostatizado. Os resultados são mostrados na seção a seguir.

5.4.3.1 Efeito da Temperatura

Inicialmente, para verificar se o uso de uma temperatura mais elevada pode levar a algum tipo de perda do fenol (por evaporação ou mesmo degradação), foi realizado um experimento branco somente com o fenol, sem adição de reagentes, a uma temperatura de 50°C. A Tabela 5.10 apresenta os resultados deste teste, na qual pode ser verificado que praticamente não há modificação nos valores de COT, apresentando apenas uma variação insignificante, considerando o erro de análise.

Tabela 5.10 – Resultados da verificação da evaporação do fenol.

T (°C)	**50**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	146,9	0,0
5	143,6	2,2
15	142,2	3,2
30	145,6	0,8
45	144,8	1,4
60	143,4	2,4
90	142,1	3,3
120	139,9	4,8

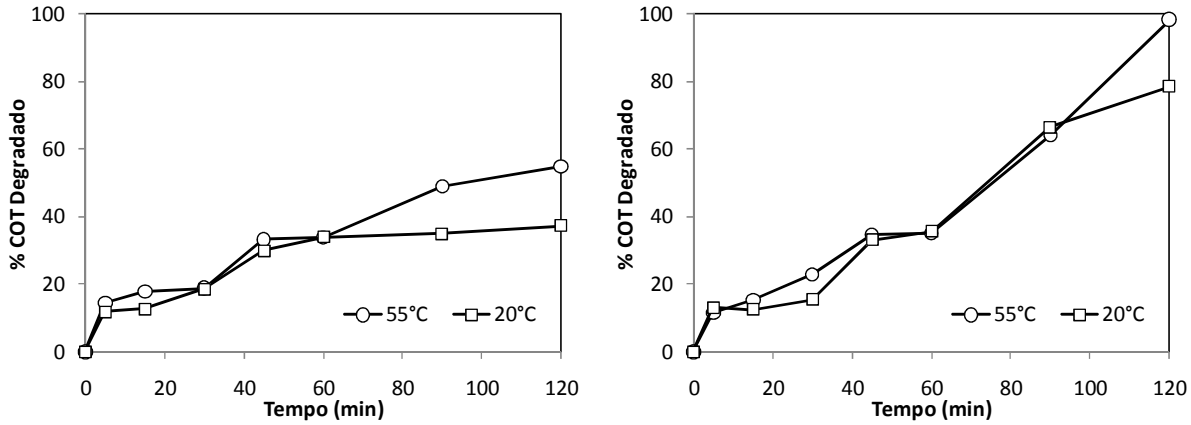
A Tabela 5.11 apresenta os resultados obtidos com o reator fotoquímico de imersão para análise do efeito da temperatura no sistema. Os resultados são mostrados em termos de COT e percentual de COT degradado para os experimentos de Fenton e foto-Fenton, realizados com as temperaturas de 20 e 55 °C.

Tabela 5.11 – Resultados da influência da temperatura no sistema.

Proc.	**Fenton**		**Fenton**		**Foto-Fenton**		**Foto-Fenton**	
T (°C)	**55**		**20**		**55**		**20**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	291,8	0,0	307,9	0,0	292,1	0,0	284,5	0,0
5	249,9	14,3	271,2	11,9	258,3	11,5	247,1	13,2
15	239,4	18,0	268,6	12,7	246,9	15,5	248,9	12,5
30	236,8	18,8	250,4	18,7	225,6	22,7	240,6	15,4
45	194,9	33,2	215,8	29,9	190,6	34,7	190,7	33,0
60	193,5	33,7	203,4	33,9	189,8	35,0	183,2	35,6
90	149,3	48,8	200,2	35,0	104,6	64,2	95,1	66,6
120	131,7	54,9	192,8	37,4	5,1	98,3	61,1	78,5

Os gráficos da Figura 5.15 mostram o comportamento da temperatura no sistema para o processo de Fenton (gráfico ‘a’) e foto-Fenton (gráfico ‘b’). Pode ser verificado que há um aumento na taxa de degradação com o aumento da temperatura de operação de 20 para 55° C, a partir de 60 minutos de reação para a reação Fenton e em 90 minutos para o processo foto-Fenton. Parte deste efeito da temperatura no sistema ocorre pelas reações cinéticas escuras (redução dos íons férricos, Equações 16 e 17), que são normalmente lentas, serem termicamente induzidas, aumentando os caminhos reacionais e melhorando assim a eficiência da reação, conforme verificado por Lee *et al*. (2003). Eis também porque a influência da

temperatura é mais acentuada na reação de Fenton do que no processo foto-Fenton, o qual existem outras reações para redução dos íons férricos envolvidas.

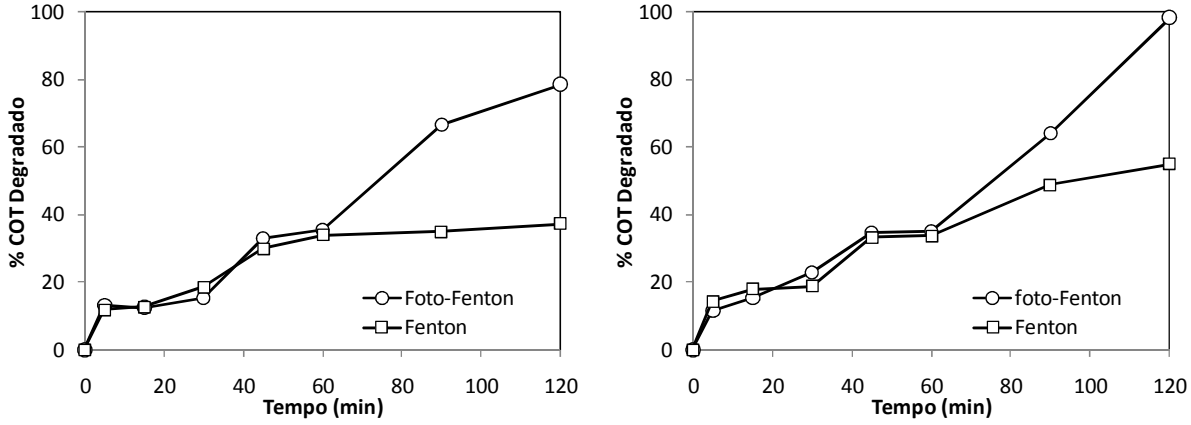


(a) (b)

Figura 5.15 – Efeito da temperatura na degradação do fenol (300 mgC/L) para os processos Fenton (a) e foto-Fenton (b), nas condições: $[H_2O_2]$ = 75 mM; $[Fe^{2+}]$ = 1 mM.

Os gráficos da Figura 5.16 mostram o comparativo da reação de Fenton com o processo foto-Fenton nas temperaturas de 20 (gráfico 'a') e 55 °C (gráfico 'b').

Pode ser verificado que, após 60 minutos de reação (tempo em que a reação foto-Fenton atua de forma intensa que no início da reação), a diferença entre os processos Fenton e foto-Fenton são maiores para a temperatura mais baixa (20 °C) do que na temperatura mais elevada (55 °C), uma vez que esta temperatura de 55 °C favorece o processo de redução dos íons férricos a íons ferrosos sem a incidência da luz (Equação (16)), conforme citado anteriormente.



(a) (b)

Figura 5.16 – Comparação do processo Fenton com o foto-Fenton para as temperaturas de: (a) 20 °C e (b) 55°C.

5.5 – Teste do uso das lâmpadas germicidas

Outro tipo de fonte de radiação UV analisado na degradação fotoquímica pelo processo foto-Fenton foi a lâmpada fluorescente germicida, que emite radiação na região UVC (100 – 280 nm). A Tabela 5.12 mostra os resultados da degradação do fenol usando 2 e 3 lâmpadas fluorescentes germicidas, com 30 W de potência cada.

Tabela 5.12 – Resultados dos ensaios de degradação fotoquímica pelo processo foto-Fenton utilizando lâmpadas germicidas.

P (W)	**60**		**90**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	144,6	0,0	142,4	0,0
5	95,2	34,2	91,1	36,0
15	81,3	43,8	78,8	44,6
30	71,9	50,3	60,1	57,8
45	42,4	70,7	35,0	75,4
60	26,8	81,5	20,4	85,7
90	12,5	91,4	0,0	100,0
120	4,8	96,7	0,0	100,0

A Figura 5.17 mostra os resultados de degradação do fenol obtidos com as lâmpadas fluorescentes germicidas (com 2 e 3 lâmpadas de 30 W cada, representada no gráfico como UVC, 60 W) em comparação com os resultados obtidos com as lâmpadas fluorescente de luz negra (com 2 lâmpadas de 40 W cada, representada no gráfico como UVA, 80 W). As lâmpadas germicidas são um pouco menores do que as lâmpadas de luz negra (devido ao fato de possuírem uma menor potência), assim cada lâmpada germicida irradia uma área um pouco menor do tubo do reator. Como pode ser observado na Figura 5.17, mesmo as lâmpadas germicidas possuindo uma menor potência total, elas obtiveram uma taxa de degradação do fenol maior do que com o uso das lâmpadas de luz negra. Esta melhor performance das lâmpadas germicida em relação às de luz negra é devido à lâmpada germicida emitir numa região de menor comprimento de onda, entre 100 a 280 nm, porém de maior energia. Além disso, com radiação de comprimento de onda menores do que 300 nm, como é o caso das lâmpadas germicida, o H_2O_2 pode sofrer fotólise e levar à formação de radicais hidroxila (Equação (14)), contribuindo no processo de degradação da matéria orgânica.

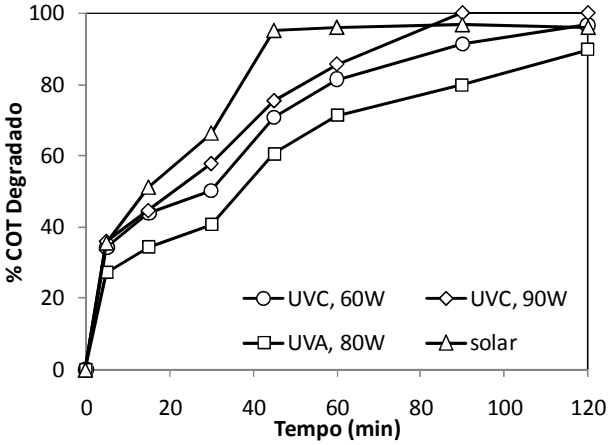


Figura 5.17 – Comparação do tipo de radiação utilizada no processo foto-Fenton para a degradação do fenol. Condições: $[H_2O_2]$ = 100 mM; $[Fe^{2+}]$ = 1mM.

5.5.1 – UV/H_2O_2

A possível rota degradativa pela fotólise do H_2O_2 para formação de radicais hidroxila (Equação (14)) foi verificada com a realização de um experimento somente com a adição de H_2O_2 e o uso de 3 lâmpadas germicidas. A Tabela 5.13 mostra os resultados da aplicação deste processo UV/H_2O_2 na degradação do fenol em termos de COT e percentual de COT degradado para cada tempo reacional.

Tabela 5.13 – Resultados do processo UV/H_2O_2 com lâmpadas germicidas.

t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	151,8	0,0	120	146,0	3,8
5	151,9	0,0	150	144,3	5,0
15	151,7	0,1	180	140,7	7,3
30	151,1	0,5	210	137,9	9,2
45	150,9	0,6	240	132,0	13,1
60	150,0	1,2	270	125,9	17,1
90	148,8	2,0	300	119,7	21,2

A Figura 5.18 mostra o percentual de COT degradado em função do tempo para a degradação do fenol, utilizando o processo UV/H_2O_2. Como pode ser observado, o processo de mineralização, ou seja, a destruição (perda) de matéria orgânica, ocorre somente a partir de 90 minutos de reação, e de forma lenta, chegando a 21 % de degradação da matéria orgânica ao final do ensaio experimental, com 5 horas de reação. Apesar do processo, inicialmente, não

contribuir para a redução da carga orgânica, provavelmente colabora para o processo degradativo, uma vez que a molécula orgânica passa por toda uma rota degradativa (Figura 2.1) até que seja completamente degradado.

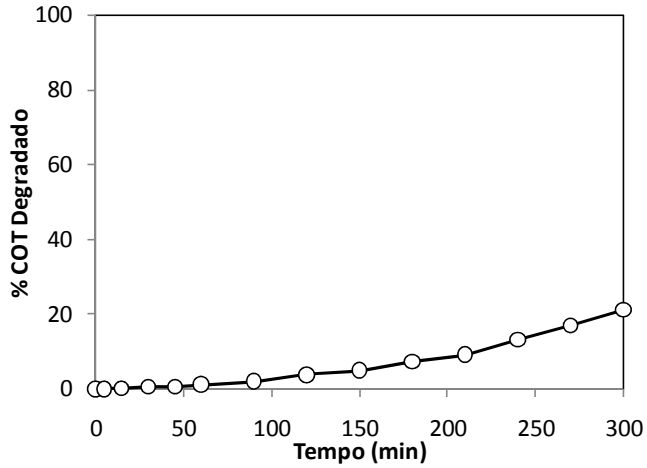


Figura 5.18 – Degradação do fenol (150 mgC/L) pelo processo UV/H_2O_2 ([H_2O_2] = 100 mM), utilizando três lâmpadas germicidas (total de 90 W de potência).

Foi verificado também se o uso exclusivo das lâmpadas germicidas, sem adição de reagentes, causa algum efeito degradativo no fenol. A Tabela 5.14 mostra os resultados deste experimento em termos de COT e percentual de COT degradado. Como pode ser verificado, não há alteração no perfil de degradação, havendo uma variação de apenas 1% no percentual de COT degradado, dentro da faixa de erro experimental.

Tabela 5.14 – Resultados da fotólise com lâmpadas germicidas.

t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	180,1	0,00
5	181,7	0,00
15	179,1	0,55
30	180,8	0,00
45	179,4	0,35
60	180,1	0,00
90	177,9	1,04
120	176,7	1,31

5.6 – Configuração do reator tubular parabólico

Como mostrado no comparativo do tipo de fonte de radiação utilizada (entre o sol e as lâmpadas de luz negra, seção 5.4) no reator fotoquímico, a radiação solar apresentou um melhor desempenho do que a radiação UVA procedente das lâmpadas de luz negra. Portanto, o emprego das lâmpadas fluorescentes de luz negra pode ser aprimorado. Para isso, foram estudadas outras formas de configuração do reator, alterando a disposição das lâmpadas e tubos no mesmo. A Figura 5.19 mostra as configurações do reator tubular parabólico avaliadas, ou seja, a forma de arranjo das lâmpadas e dos tubos no reator, assim como a quantidade de tubos e lâmpadas utilizados. Os experimentos foram realizados com 100 mM de H_2O_2, 1 mM de íons Fe^{2+} e 6 litros de efluente contendo, em média, 165 mgC/L de fenol. Os resultados em termos de COT e percentual de COT degradado obtidos com cada configuração testada estão apresentados na Tabela 5.15. Cada configuração consiste de um número de lâmpadas (mostrados em termos de potência, onde cada 40 W de potência representa uma lâmpada) e tubos (mostrados em termos de área irradiada, onde 0,05 m^2 representa um tubo) arranjados de forma diferente em cada módulo do reator (composto por refletores, lâmpadas e tubos).

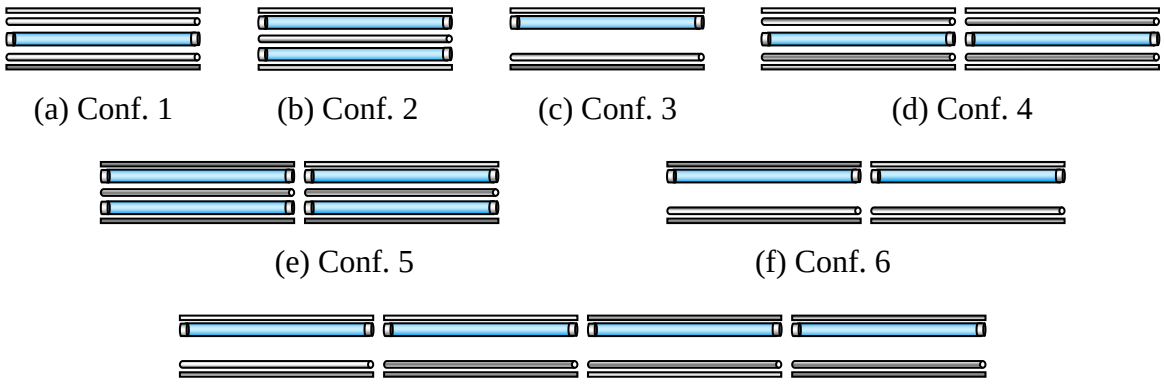


Figura 5.19 – Configurações do reator tubular parabólico em função da disposição das lâmpadas e tubos no mesmo.

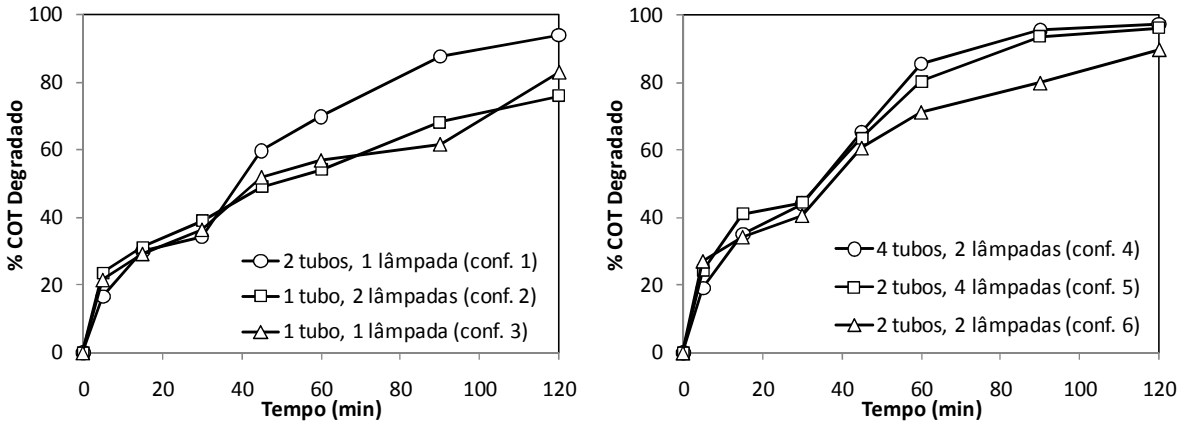
Legendas: Lâmpada Tubo

Tabela 5.15 – Resultados da avaliação da configuração do reator.

Conf.	**1**		**2**		**3**		**4**	
P (W)	**40**		**80**		**40**		**80**	
$A_{irr.}$(m^2)	**0,1**		**0,05**		**0,05**		**0,2**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	166,5	0,0	166,6	0,0	169,0	0,0	167,8	0,0
5	139,0	16,5	127,1	23,7	132,6	21,6	135,6	19,2
15	116,3	30,1	114,7	31,1	119,5	29,3	108,9	35,1
30	109,5	34,2	101,8	38,9	107,5	36,4	93,8	44,1
45	67,1	59,7	84,7	49,1	81,3	51,9	58,3	65,2
60	50,4	69,7	76,4	54,1	72,8	56,9	24,6	85,4
90	20,6	87,6	53,0	68,2	64,8	61,7	7,7	95,4
120	10,3	93,8	40,1	75,9	28,8	82,9	4,4	97,4

Conf.	**5**		**6**		**7**	
P (W)	**160**		**80**		**160**	
$A_{irr.}$(m^2)	**0,1**		**0,1**		**0,2**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	171,6	0,0	163,5	0,0	167,6	0,0
5	130,1	24,2	119,1	27,2	119,7	28,6
15	101,2	41,0	107,4	34,3	90,1	46,2
30	95,5	44,3	97,0	40,7	76,7	54,2
45	62,6	63,5	64,3	60,7	34,4	79,5
60	33,8	80,3	47,0	71,3	8,8	94,8
90	10,9	93,6	32,9	79,9	6,4	96,2
120	6,7	96,1	16,8	89,8	0,0	100,0

Os gráficos da Figura 5.20 mostram a comparação entre três tipos de configuração, usando um (gráfico ‘a’) e dois (gráfico ‘b’) módulos de reatores.



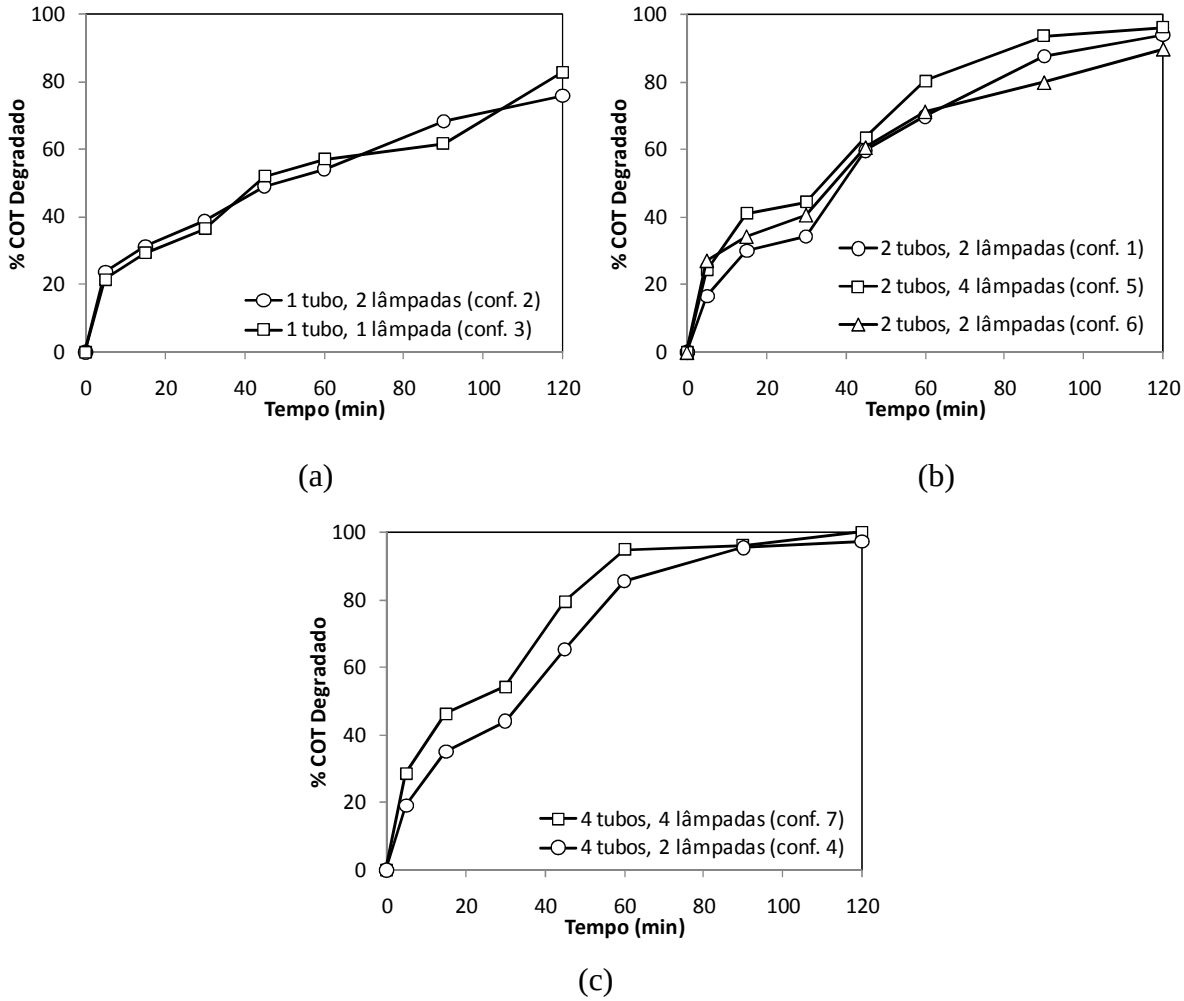
(a) (b)

Figura 5.20 – Comparação da configuração do reator tubular parabólico na degradação do fenol, usando $[H_2O_2]$ = 100 mM e $[Fe^{2+}]$ = 1mM, para: (a) 1 módulo de reator (configurações 1, 2 e 3); (b) 2 módulos de reatores em série (configurações 4, 5 e 6).

No gráfico 'a' da Figura 5.20, utilizando apenas um módulo, foi observado que a configuração 1, com uma lâmpada disposta entre dois tubos, apresentou a maior taxa de degradação e praticamente não houve diferença entre as configurações 2 e 3, com 1 tubo disposto entre duas lâmpadas e com 1 lâmpada e 1 tubo, respectivamente. Neste caso, é mostrado que a segunda passagem do efluente dentro do reator contribui para essa maior eficiência de degradação da configuração 1. Tal melhora pode ser atribuída a um aumento no tempo de irradiação do efluente devido ao aumento da área irradiada e, conseqüentemente, favorecendo as reações fotoquímicas envolvidas. Pode ser observado também que o fato da configuração 2 possuir um maior número de lâmpadas, ou seja, uma maior intensidade luminosa, não contribui para uma melhor perfomance em relação à configuração 1 e 3, ambas fazendo uso de apenas uma lâmpada. Este resultado indica que o fato de ter dois tubos dispostos no ponto focal (Figura 4.4) dos refletores (config. 1) promove uma melhor concentração de energia (luz) no tubo do que duas lâmpadas dispostas nos refletores e o tubo no centro (config. 2).

No gráfico 'b' da Figura 5.20, utilizando dois módulos de reatores em série, a configuração 4, que possui a maior área irradiada disponível com cada um dos módulos contendo uma lâmpada disposta entre dois tubos, também apresentou a melhor taxa de degradação. Um desempenho semelhante foi observado para a configuração 5, que possui a maior intensidade de luz (quantidade de lâmpadas) com cada módulo contendo um tubo disposto entre duas lâmpadas.

Os gráficos da Figura 5.21 mostram a comparação das configurações analisadas em termos de uma mesma área irradiada (número de tubos utilizados).



(a) (b)

(c)

Figura 5.21 – Comparação da configuração do reator tubular parabólico na degradação do fenol, usando $[H_2O_2]$ = 100 mM e $[Fe^{2+}]$ = 1mM, para uma mesma área irradiada de: (a) 0,05 m^2 (conf. 2 e 3); (b) 0,1 m^2 (conf. 1, 5 e 6) e; (c) 0,2 m^2 (conf. 4 e 7)

Como pode ser observado no gráfico 'a' da Figura 5.21, para uma área irradiada de 0,05 m^2 (equivalente a um tubo do reator) não houve diferença significativa entre a configuração 2, com duas lâmpadas, e a configuração 3, com uma lâmpada. O posicionamento do tubo e da lâmpada da configuração 3, dispostos cada um em um refletor, favorece o direcionamento da luz direta e refletiva pelos refletores parabólicos ao tubo, estando disposto no ponto focal do sistema. Tal configuração concentra a energia (luz) das lâmpadas no tubo, diferentemente da configuração 2, onde um tubo está posicionado entre duas lâmpadas. Assim, o melhor arranjo ótico da configuração 3 compensa sua menor intensidade de luz (potência das lâmpadas) em relação à configuração 2.

Os gráficos da Figura 5.22 apresentam uma comparação das configurações que empregam um mesmo número de lâmpada.

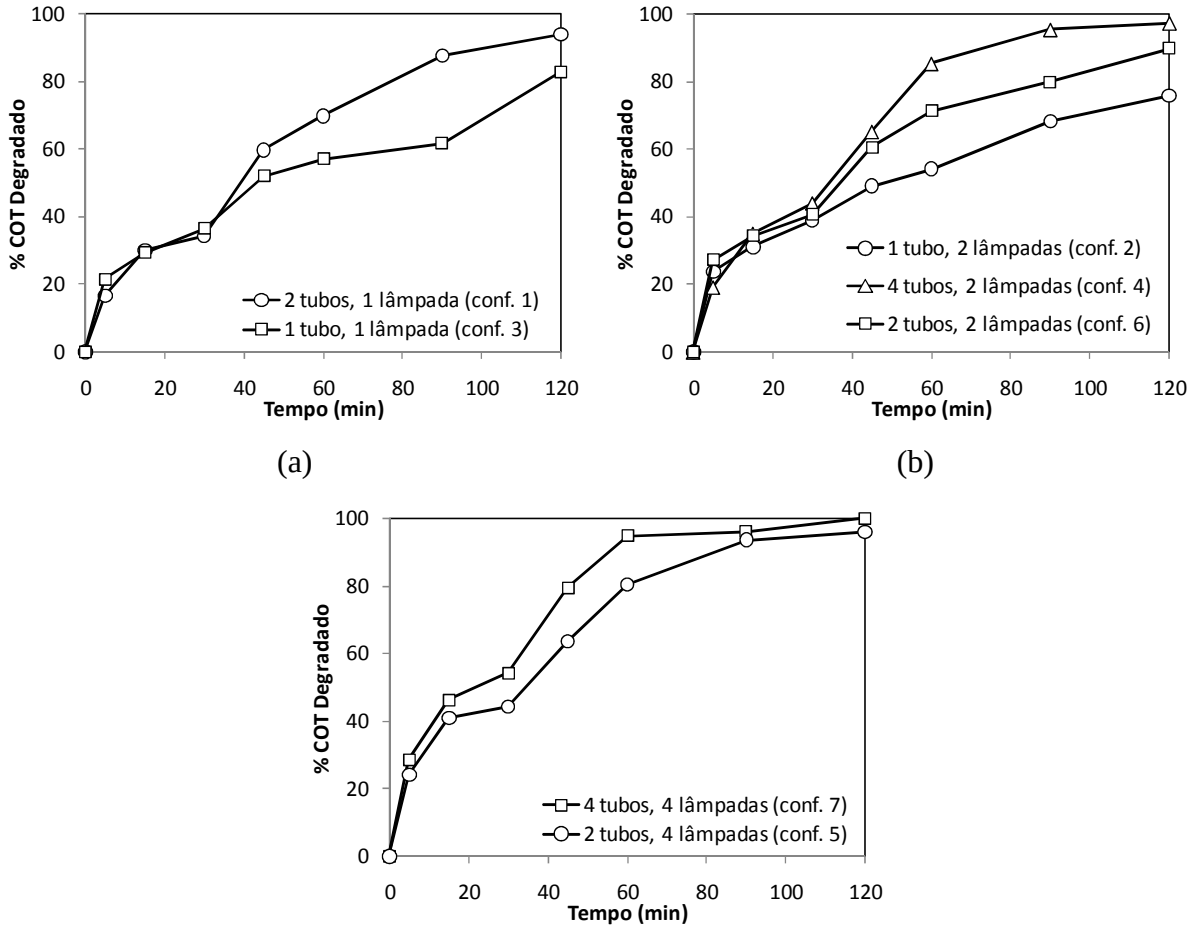


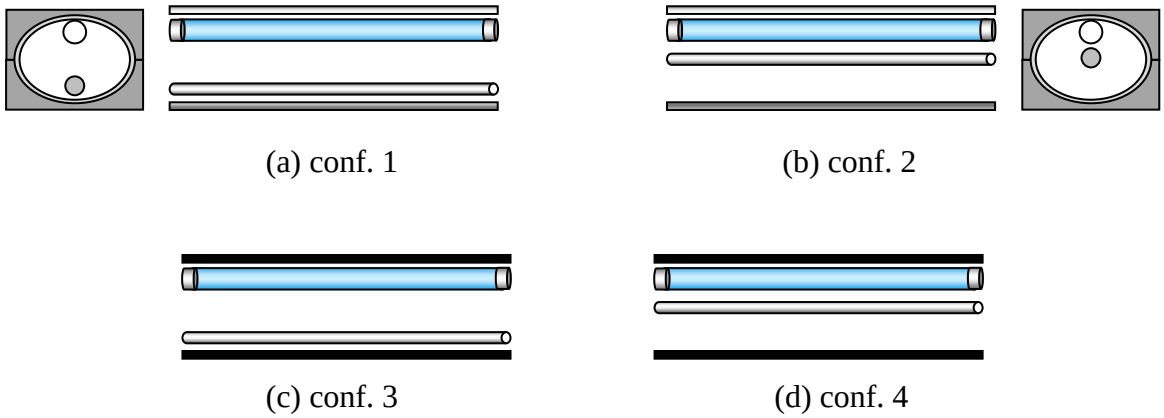
Figura 5.22 – Comparação da configuração do reator tubular parabólico na degradação do fenol, usando $[H_2O_2]$ = 100 mM e $[Fe^{2+}]$ = 1mM, para um mesmo número de lâmpadas: (a) 40 W (conf. 1 e 3); (b) 80 W (conf. 2, 6 e 7) e; (c) 120 W (conf. 4 e 5)

O gráfico ‘a’ da Figura 5.22 mostra que a configuração1 (2 tubos e 1 lâmpada) obteve uma melhor taxa de degradação do fenol do que a configuração 3 (1 tubo e 1 lâmpada). Isto indica um melhor aproveitando da luz emitida pela lâmpada pelo fato da configuração 1 possuir uma maior área irradiada, com 2 tubos. Este comportamento também pode ser observado no gráfico ‘b’ e no ‘c’ da mesma figura, nos quais há aumento significativo da taxa de degradação do fenol com o aumento do número de tubos (área irradiada), para um mesmo número de lâmpadas utilizadas (2 e 4, para os respectivos gráficos ‘b’ e ‘c’). O aumento da área irradiada, mesmo alterando a disposição dos tubos e das lâmpadas, favorece a absorção

de luz pelos complexos foto-reativos do mecanismo reacional do processo foto-Fenton, aumentando assim a taxa de degradação da carga orgânica.

5.6.1 – Ponto focal e eficiência dos refletores

Um dos fatores que contribuem para os resultados da configuração do reator é o posicionamento do tubo no refletor. Para um máximo aproveitamento da luz que é incidida no tubo, o mesmo deve ficar posicionado no ponto focal do refletor parabólico. Outro fator é a distância entre o tubo e a fonte de radiação (a lâmpada). Para verificar a influência da posição do tubo no reator e, por conseguinte, da distância do tubo em relação à lâmpada, foram realizados experimentos variando a distância tubo-lâmpada, com e sem o uso dos refletores parabólico. Para os ensaios experimentais sem o uso dos refletores, os mesmos foram cobertos com um papel preto para anular seu efeito refletivo. Os experimentos foram realizados com 3,5 L de efluente contendo 150 mgC/L de fenol, 1 mM de íons ferrosos e 100 mM de peróxido de hidrogênio, além de utilizar apenas um módulo do reator, com uma lâmpada e um tubo. Os resultados, apresentados em termos de COT e percentual de COT degradado, estão mostrados na Tabela 5.16, indicando a distância em relação ao tubo como afastados (distância de 65 mm) e próximos (distância de 7 mm) e o uso ou não do refletor. As ilustrações da Figura 5.23 mostram estas configurações utilizadas.



(a) conf. 1 (b) conf. 2

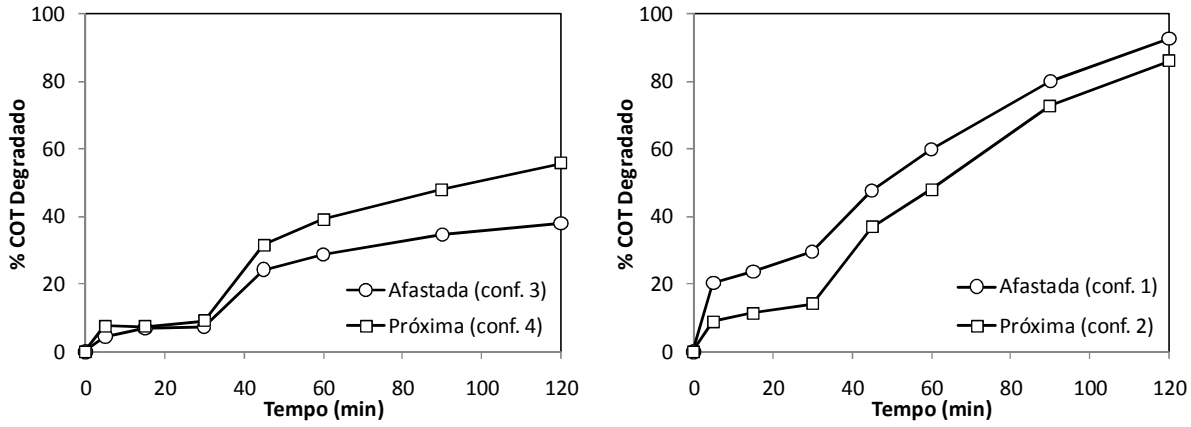
(c) conf. 3 (d) conf. 4

Figura 5.23 – Esquema do posicionamento do tubo no reator, onde: (a) tubo afastado da lâmpada, com refletor (ponto focal); (b) tubo próximo da lâmpada, com refletor; (c) tubo afastado da lâmpada, sem refletor; (d) tubo próximo da lâmpada, sem refletor.

Tabela 5.16 – Resultados do posicionamento do tubo no reator para o sistema foto-Fenton aplicado na degradação do fenol

Conf.	**1**		**2**		**3**		**4**	
Dist. tubo-lâmp.	**Afastados**		**Próximos**		**Afastados**		**Próximos**	
Refletor	**COM**		**COM**		**SEM**		**SEM**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	152,8	0,0	149,0	0,0	148,0	0,0	154,2	0,0
5	121,6	20,4	135,8	8,9	141,3	4,6	142,4	7,6
15	116,7	23,6	132,1	11,3	137,9	6,9	142,8	7,4
30	107,6	29,6	127,9	14,2	137,1	7,4	140,2	9,1
45	79,8	47,7	94,0	36,9	112,1	24,3	105,6	31,5
60	61,4	59,8	77,5	48,0	105,6	28,7	93,8	39,2
90	30,7	79,9	40,5	72,9	96,6	34,8	80,1	48,1
120	11,1	92,8	20,9	86,0	91,8	38,0	68,1	55,8

Os gráficos da Figura 5.24 mostram o comparativo entre o uso do tubo próximo à lâmpada e o tubo afastado, sendo o gráfico (a) sem refletores e o gráfico (b) com o uso de refletores.



(a) (b)

Figura 5.24 – Comparação da posição do tubo em relação à lâmpada no reator tubular parabólico (a) sem refletor e (b) com refletor na degradação do fenol (150 mgC/L), usando $[H_2O_2]$ = 100 mM e $[Fe^{2+}]$ = 1mM.

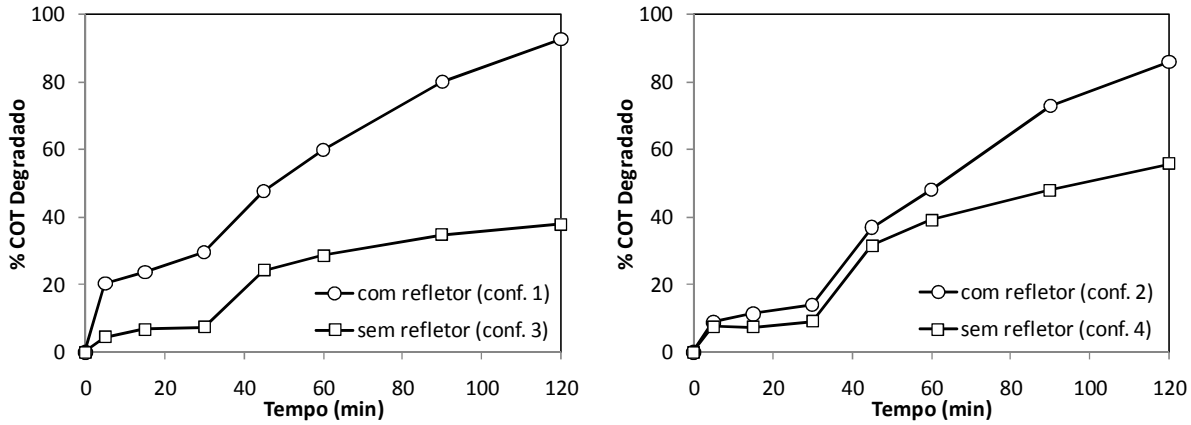
No gráfico (a) da Figura 5.24, sem o uso dos refletores, pode-se verificar o efeito favorável da aproximação do tubo à lâmpada, aumento em mais de 30 % o percentual de COT degradado ao final do tempo reacional estudado. Conforme a Equação (72), demonstrada por Braun *et al.* (1991), quanto maior a distância da fonte de radiação (lâmpada) à superfície

irradiada, menor será a irradiância, ou seja, menor a potência recebida pela superfície irradiada. Esta equação mostra que a irradiância (E_e) é inversamente proporcional ao quadrado da distância da fonte de radiação à superfície irradiada (r) e proporcional ao cosseno do ângulo de incidência (θ) (ângulo formado entre o feixe de luz que incide sobre o objeto e a normal), a uma dada intensidade radiante I (ou intensidade luminosa, dada em candela '*cd*', que é relativo à quantidade de fluxo de fótons emitido – em lumens – por unidade de ângulo sólido – em esterradiando, *sr*).

$$E_e = \frac{dP}{dA} = I\frac{\cos\theta}{r^2} \tag{72}$$

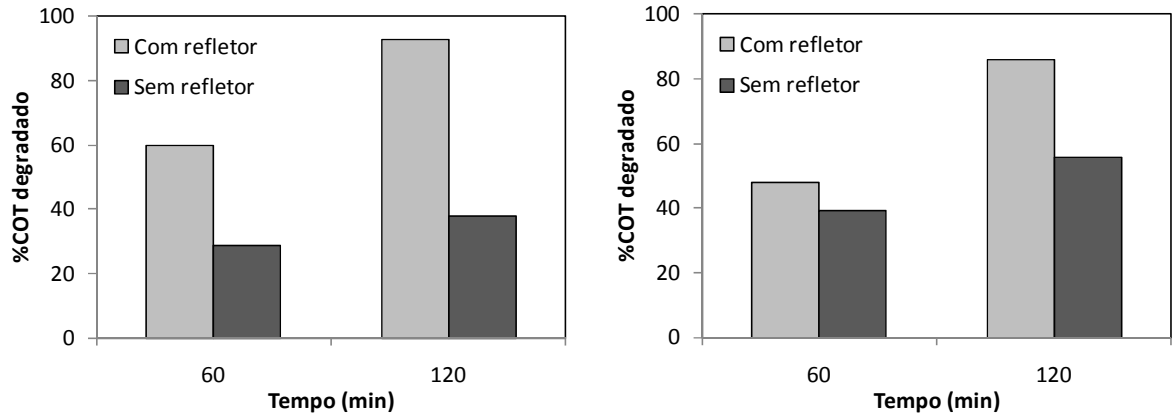
Como pode ser observado no gráfico 'b' da mesma figura, com o uso de refletores, a configuração com o tubo mais afastado da lâmpada (junto ao refletor inferior do reator, configuração 1) apresentou uma maior taxa de degradação da carga orgânica do que com o tubo mais próximo à lâmpada (afastado do refletor inferior do reator, configuração 2). Este comportamento deve-se à posição do tubo da configuração 2, apesar de mais afastado da lâmpada, estar disposto normal ao ângulo de abertura do refletor e em seu ponto focal (Figura 4.4), maximizando a concentração da radiação emitida pela lâmpada ao reator. Enquanto que a configuração 1, o tubo encontra-se fora do ponto focal e também da área refletida abrangida pelo refletor inferior.

Os gráficos da Figura 5.25 mostram a influência do uso dos refletores parabólicos do reator fotoquímico no sistema foto-Fenton aplicado à degradação do fenol. No gráfico (a), para o tubo posicionado junto ao refletor inferior do reator, pode ser observado que houve uma expressiva redução na taxa de degradação na ausência dos refletores, caindo 59 % do percentual de COT degradado ao final da reação (em 120 minutos) em relação ao uso dos refletores. No gráfico (b), o efeito favorável do uso dos refletores também pôde ser observado, com uma queda de 35 % do percentual de COT degradado ao final da reação em relação ao uso dos refletores. Essa diferença na eficiência do uso dos refletores nestas duas condições (com o tubo próximo e afastado da lâmpada), melhor visualizada na Figura 5.26, é devida ao posicionamento do tubo no reator. O tubo localizado próximo ao refletor inferior concentra toda a luz para si, enquanto que tubo posicionado próximo à lâmpada, nas configurações do gráfico (b), encontra-se fora da área irradiada do refletor inferior.



(a) (b)

Figura 5.25 – Verificação do efeito do uso refletor no reator tubular parabólico com o tubo (a) afastado e (b) próximo da lâmpada na degradação do fenol, usando:
$[H_2O_2]$ = 100 mM e $[Fe^{2+}]$ = 1mM.



(a) (b)

Figura 5.26 – Percentual de COT degradado em 60 e 120 minutos na presença e ausência do refletor no reator com o tubo posicionado (a) afastado e (b) próximo da lâmpada.

5.7 – Reator tubular parabólico versus reator multi-lâmpadas

O *design* do reator tubular parabólico com lâmpadas fluorescentes de luz negra desenvolvido foi comparado ao de outro reator fotoquímico, designado reator multi-lâmpadas. Este reator consiste de um tubo de borossilicato (área lateral irradiada = 0,11 m^2) fixado no centro de um tubo de aço inox com superfície interna espelhada com 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra (40 W cada) distribuídas simetricamente na parede interna deste tubo de aço, conforme Figura 2.13. A comparação foi feita para o uso de 2 e 3 lâmpadas (80 e

120 W de potência total das lâmpadas somadas) em ambos os reatores. As configurações do reator multi-lâmpadas consistiu em acionar 2 ou 3 lâmpadas de forma simétrica, conforme ilustrado na Figura 5.27. Para os experimentos com o reator tubular parabólico, foram utilizados 2 e 3 módulos do reator. Os resultados do reator multi-lâmpada foram obtidos pelo mesmo autor da presente tese, no período de desenvolvimento de sua dissertação de mestrado (Mota, 2005). A Tabela 5.17 mostram os resultados de ambos reatores em termos de COT e percentual de COT degradado. Para os ensaios experimentais, foram utilizados 10 litros de efluente, contendo inicialmente 100 mgC/L (aproximadamente) de fenol, 1 mM de íons ferrosos e 100 mM de peróxido de hidrogênio (adicionado em 4 partes, no início e a cada 30 minutos de reação).

Figura 5.27 – Posicionamento das lâmpadas no reator multi-lâmpadas.

Tabela 5.17 – Resultados do reator tubular parabólico e multi-lâmpadas.

Reator	**Multi-lâmpadas**		**Multi-lâmpadas**		**Tubular parabólico**		**Tubular parabólico**	
P (W)	**80**		**120**		**80**		**120**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	108,5	0,0	111,1	0,0	94,8	0,0	103,3	0,0
5	80,3	26,0	79,6	28,4	56,3	40,6	66,1	36,0
15	77,8	28,3	78,1	29,7	47,1	50,3	62,2	39,7
30	70,0	35,5	70,4	36,6	42,2	55,5	29,3	71,6
45	61,7	43,1	58,6	47,3	17,9	81,1	17,6	83,0
60	40,6	62,6	35,5	68,0	10,7	88,7	3,8	96,3
90	29,4	72,9	25,5	77,1	7,3	92,3	2,4	97,7
120	15,1	86,1	16,5	85,1	7,0	92,6	0,0	100,0

Os gráficos (a) e (b) da Figura 5.28 mostram os resultados da comparação entre o reator tubular parabólico e o multi-lâmpadas, para o uso de 2 (80 W) e 3 (120 W) lâmpadas fluorescentes de luz negra, respectivamente. Como pode ser observado, em ambas condições (número de lâmpadas), o reator tubular parabólico obteve uma performance superior ao reator multi-lâmpada, alcançando 89 e 96 % de COT degradado com 2 e 3 lâmpadas, respectivamente, para 60 minutos de reação, enquanto que o reator multi-lâmpada obteve 62 e 68 % de COT degradado para as mesmas condições.

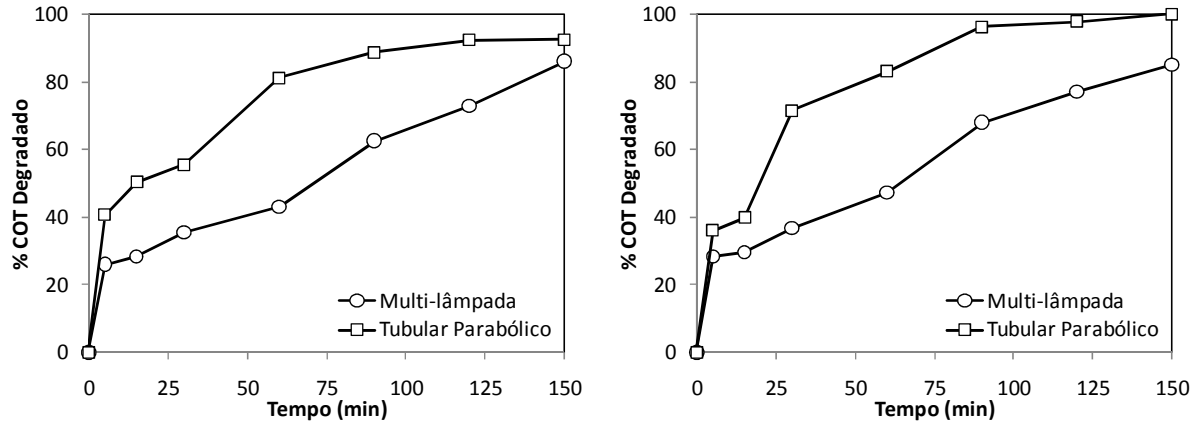


Figura 5.28 – Comparação entre o reator tubular parabólico e o multi-lâmpadas na degradação do fenol, usando $[H_2O_2]$ = 100 mM e $[Fe^{2+}]$ = 1mM, para o uso de (a) 2 lâmpadas fluorescentes de luz negra e (b) 3 lâmpadas fluorescentes de luz negra.

A significativa melhoria no desempenho do reator tubular parabólico deve-se, principalmente, a dois fatores: geometria do reator e material utilizado na confecção do reator. O reator tubular parabólico possui refletores de alumínio, material este com maior refletância que o aço inox (material da parede interna, que atua como refletor, do reator multi-lâmpada), como pode ser conferido na Figura 2.9. O tubo de quartzo usado no reator tubular parabólico possui uma maior transmitância do que o tubo de borossilicato do reator multi-lâmpadas, conforme mostrado na Figura 2.8. O reator tubular parabólico é mais compacto em relação ao reator multi-lâmpada, com uma menor distância tubo-lâmpada, o que contribui para uma maior irradiância (Equação (72)). Isto pode ser comprovado pela determinação do fluxo de fótons realizada com o mesmo procedimento (pela actinometria baseada no ferrioxalato) em ambos os reatores. Como mostrado na seção 5.1, o reator tubular parabólico utilizando apenas um módulo (com uma lâmpada fluorescente de luz negra) obteve um fluxo de fótons de $4{,}5 \times 10^{18}$ fótons·s^{-1}, enquanto que o reator multi-lâmpadas utilizando 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra obteve um fluxo de $9{,}06\times 10^{18}$ fótons·s^{-1} (Mota, 2005). Assim, mesmo com um número de lâmpadas 12 vezes superior ao reator tubular parabólico, o reator multi-lâmpadas só obteve o dobro da taxa de incidência de fótons.

Para o reator multi-lâmpadas atingir os valores de degradação do fenol obtidos pelo reator tubular parabólico é necessário utilizar seu número máximo de lâmpadas, 12, perfazendo uma potência de 480 W, acarretando em um maior consumo de energia. Estes resultados são apresentados na Tabela 5.18 e a comparação com o reator tubular parabólico no gráfico da Figura 5.29.

Tabela 5.18 – Resultados da degradação do fenol obtidos com o reator multi-lâmpadas, utilizando 12 lâmpadas fluorescente de luz negra.

Reator	**Multi-lâmpadas**	
P (W)	**480**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	108,5	0,0
5	80,3	26,0
15	77,8	28,3
30	70,0	35,5
45	61,7	43,1
60	40,6	62,6
90	29,4	72,9
120	15,1	86,1

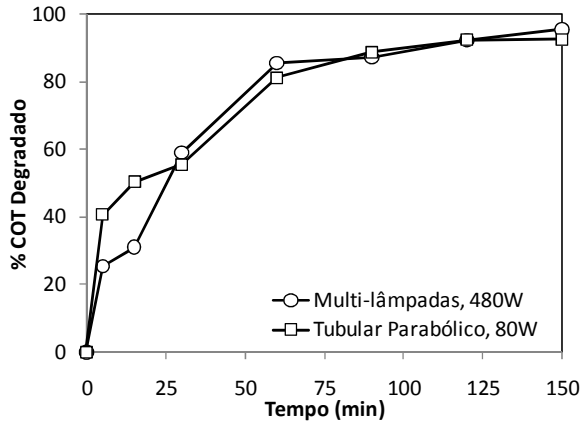


Figura 5.29 – Comparação do reator tubular parabólico (usando 2 lâmpadas) com o multi-lâmpadas (usando 12 lâmpadas) na degradação do fenol.

5.8 – Estudo sinergético das variáveis [Fe^{2+}], [H_2O_2] e área irradiada, a partir da metodologia do planejamento experimental

A Tabela 5.19 mostra os resultados do planejamento experimental fatorial 2^3, para as variáveis codificadas x_1 (Fe^{2+}), x_2 (H_2O_2) e x_3 (área irradiada), conforme apresentadas na Tabela 4.1. '−' e '+' correspondem aos níveis codificados de mínimo (−1) e máximo (+1) para cada variável e estão dispostos na seqüência: x_1, x_2 e x_3. Na Tabela 5.20 estão apresentados a tripla repetição do ponto central do planejamento experimental. Todos os ensaios experimentais deste planejamento foram realizados com 6 litros de efluente, contendo inicialmente 150 mgC/L (± 6%) de fenol.

Tabela 5.19 – Resultados do planejamento experimental fatorial 2^3.

Níveis	− − −		+ − −		− + −		+ + −	
x_1; x_2; x_3	0,75mM; 50mM; 0,05m^2		3mM; 50mM; 0,05m^2		0,75mM; 170,7mM; 0,05m^2		3mM; 170,7mM; 0,05m^2	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	154,0	0,0	159,2	0,0	157,5	0,0	155,6	0,0
5	142,2	7,7	133,8	15,9	114,5	27,3	101,6	34,7
15	139,9	9,2	133,4	16,2	103,7	34,2	90,8	41,6
30	137,2	10,9	128,4	19,3	91,9	41,7	78,3	49,7
45	111,4	27,7	108,7	31,7	78,4	50,2	71,5	54,1
60	98,5	36,1	97,8	38,6	66,0	58,1	58,5	62,4
90	72,8	52,7	64,6	59,4	49,2	68,8	42,8	72,5
120	48,8	68,3	52,3	67,2	33,2	78,9	34,0	78,1
Níveis	− − +		+ − +		− + +		+ + +	
x_1; x_2; x_3	0,75mM; 50mM; 0,2m^2		3mM; 50mM; 0,2m^2		0,75mM; 170,7mM; 0,2m^2		3mM; 170,7mM; 0,2m^2	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	151,1	0,0	152,9	0,0	151,9	0,0	158,6	0,0
5	126,3	16,4	139,4	8,9	112,7	25,8	93,6	41,0
15	123,1	18,6	137,6	10,0	81,2	46,6	75,4	52,5
30	115,8	23,4	134,1	12,3	53,4	64,9	37,2	76,6
45	73,1	51,7	85,0	44,4	29,9	80,3	21,7	86,3
60	28,9	80,9	72,6	52,5	19,7	87,0	10,9	93,2
90	2,0	98,7	10,7	93,0	12,4	91,8	4,6	97,1
120	0,0	100,0	11,9	92,2	12,3	91,9	3,1	98,0

Tabela 5.20 – Resultados da repetição do ponto central do planejamento fatorial 2^3.

Níveis	**0 0 0**		**0 0 0**		**0 0 0**	
x_1; x_2; x_3	1,875mM; 110,35mM; 0,125m^2		1,875mM; 110,35mM; 0,125m^2		1,875mM; 110,35mM; 0,125m^2	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	146,0	0,0	148,0	0,0	148,3	0,0
5	88,1	39,7	95,9	35,2	91,4	38,4
15	78,9	46,0	85,8	42,0	83,7	43,6
30	60,0	58,9	68,7	53,6	65,1	56,1
45	35,0	76,0	39,9	73,0	37,2	74,9
60	25,1	82,8	28,0	81,1	26,3	82,3
90	9,8	93,3	14,0	90,5	15,9	89,3
120	0,0	100,0	0,7	99,5	4,0	97,3

A seguir, na Tabela 5.21, são mostrados os resultados que complementam uma ampliação em estrela do planejamento fatorial 2^3, com a rotação de 45° da face inferior do cubo, referente à área irradiada de 0,2 m^2. Esta face foi escolhida por representar melhor os efeitos pretendidos a serem analisados, devido à maior intensidade da luz. Estes resultados das

extremidades da face rotacionada são representados pelos níveis codificados −1,4 e +1,4. Na tabela ainda é mostrado o resultado do ponto central (com duas repetições). Os resultados da condição de máximo da variável x_3 (‘− − +’, ‘+ − +’, ‘− + +’ e ‘+ + +’,), apresentados na Tabela 5.19, complementam o planejamento fatorial 2^2 ampliado.

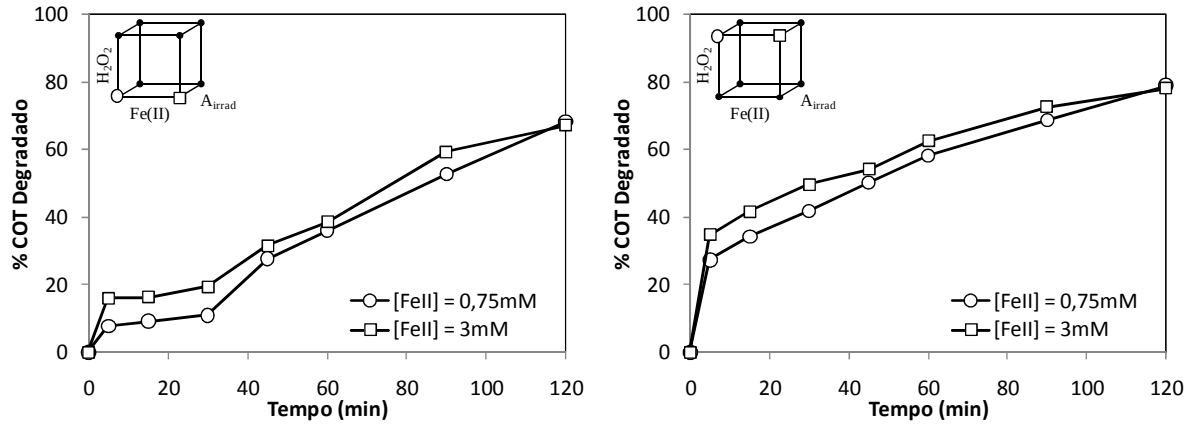
Tabela 5.21 – Resultados do planejamento fatorial ampliado em estrela.

Níveis	**−1,4 0 +**		**+1,4 0 +**		**0 −1,4 +**		**0 +1,4 +**	
x_1; x_2; x_3	0,28mM; 110,35mM; 0,2m^2		3,47mM; 110,35mM; 0,2m^2		1,875mM; 25mM; 0,2m^2		1,875mM; 195,7mM; 0,2m^2	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	153,8	0,0	153,8	0,0	153,5	0,0	155,3	0,0
5	119,4	22,4	108,2	29,7	131,2	14,5	105,3	32,2
15	98,5	35,9	73,7	52,1	119,3	22,3	68,8	55,7
30	79,1	48,5	54,5	64,5	120,4	21,6	34,2	78,0
45	60,2	60,9	34,9	77,3	105,4	31,3	27,5	82,3
60	42,0	72,7	23,5	84,7	108,6	29,3	19,9	87,2
90	18,7	87,9	16,7	89,1	85,5	44,3	13,6	91,2
120	12,6	91,8	12,3	92,0	45,9	70,1	6,0	96,1

Níveis	**0 0 +**		**0 0 +**		**0 0 +**	
x_1; x_2; x_3	1,875mM; 110,35mM; 0,2m^2		1,875mM; 110,35mM; 0,2m^2		1,875mM; 110,35mM; 0,2m^2	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	158,3	0,0	147,0	0,0	159,2	0,0
5	100,8	36,3	94,1	36,0	105,1	36,8
15	75,2	52,5	69,4	52,8	86,0	49,8
30	59,0	62,7	49,5	66,3	69,9	60,8
45	25,7	83,8	23,2	84,2	39,2	81,6
60	4,7	97,0	6,6	95,0	21,0	94,0
90	0,0	100,0	0,0	100,0	13,5	99,1
120	0,0	100,0	0,0	100,0	12,6	99,7

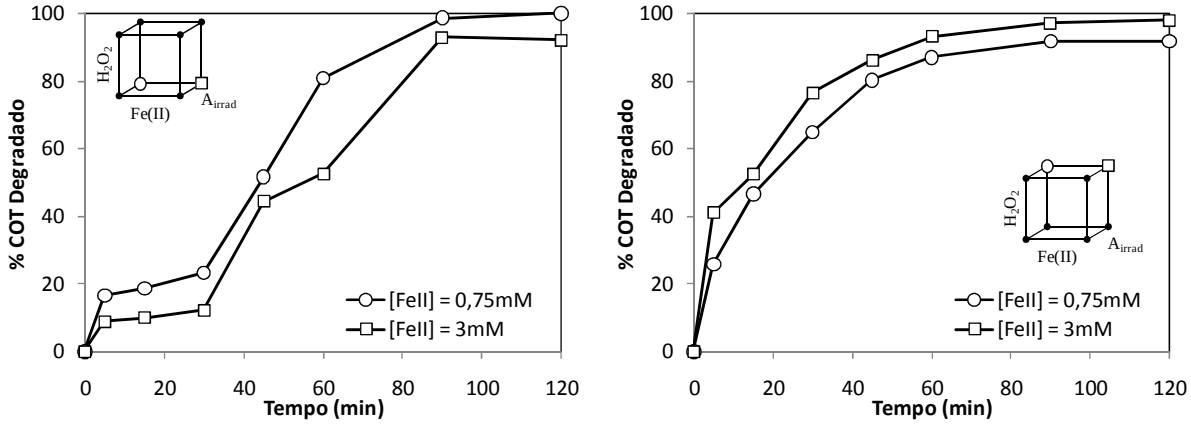
5.8.1 – Efeito dos íons ferrosos

Os gráficos da Figura 5.30 mostram o efeito que a concentração de íons ferrosos na degradação do fenol para uma área irradiada de 0,05 m^2 (referente a 1 lâmpada fluorescente de luz negra de 40 W acionada) e os gráficos da Figura 5.31 mostram o mesmo efeito para uma área irradiada de 0,2 m^2 (referente a 4 lâmpadas fluorescente de luz negra, de 40 W cada, acionadas).



(a) (b)

Figura 5.30 – Efeito da concentração de íons ferrosos na degradação do fenol (150 mgC/L) para uma área irradiada de 0,05 m^2 e: (a) $[H_2O_2]$ = 50 mM (b) $[H_2O_2]$ = 170,7 mM



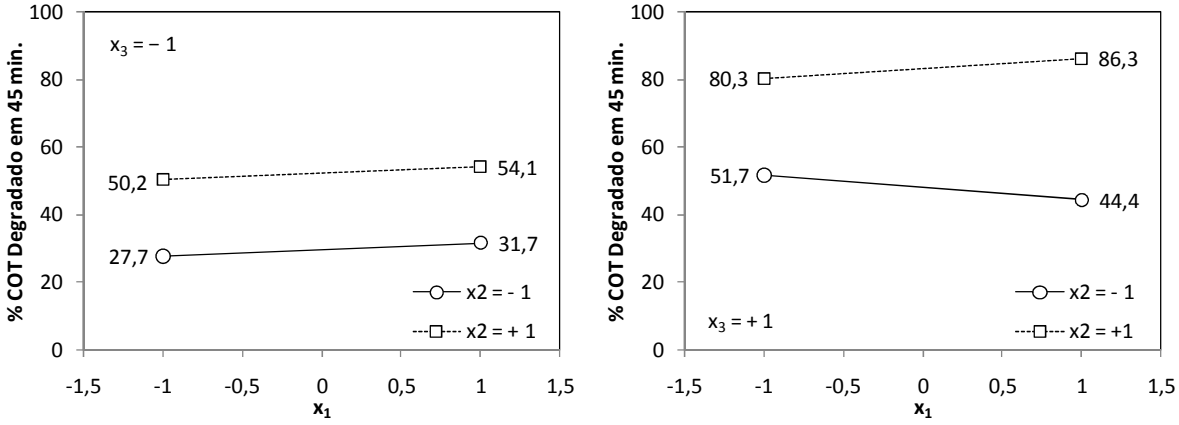
(a) (b)

Figura 5.31 – Efeito da concetração de íons ferrosos na degradação do fenol (150 mgC/L) para uma área irradiada de 0,2 m^2 e: (a) $[H_2O_2]$ = 50 mM (b) $[H_2O_2]$ = 170,7 mM

Como pode ser observado na Figura 5.30, o aumento na concentração de íons ferrosos de 0,75 mM a 3 mM para uma área irradiada de 0,05 m^2, tanto para a condição mínima (50 mM) como a máxima (170,7 mM) de H_2O_2, acarreta em um aumento pouco significativo na taxa de degradação do poluente. Em contrapartida, para uma área irradiada de 0,2 m^2 e uma concentração de H_2O_2 de 50 mM (gráfico 'a' da Figura 5.31), o efeito foi inverso, havendo uma diminuição da taxa de degradação com o aumento da concentração de íons ferrosos para ambas as condições de H_2O_2. A princípio pode-se considerar que o aumento da quantidade de íons ferrosos é favorável ao sistema, uma vez que haverá mais reagente para ocorrer as reações que geram o radical hidroxila (responsável pelo processo de degradação), como a reação de Fenton e a foto-Fenton. Contudo, o aumento da quantidade de íons ferrosos acarreta

alguns efeitos negativos ao sistema foto-Fenton. Com o aumento da concentração de íons há um aumento também na turbidez do efluente, o que diminui a penetração da luz no reator e dificulta a regeneração dos íons ferrosos a partir dos complexos férricos que são formados na reação. Conseqüentemente, a geração de radicais hidroxila é reduzida e, assim, a taxa de degradação. Esse efeito negativo dos íons ferrosos também foi verificado por Bhatkhande *et al.* (2004).

Os gráficos da Figura 5.32 mostram o percentual de COT degradado em 45 minutos de reação em função dos níveis (máximo e mínimo) da concentração de íons ferrosos (x_1) para cada ponto do planejamento experimental. A análise no tempo de 45 minutos é para evitar que mais de um ponto experimental alcance (ou se aproxime) o percentual de degradação máximo, anulando a análise do efeito.



(a) (b)

Figura 5.32 – Efeito da concentração de íons ferrosos na degradação do fenol para uma área irradiada de (a) 0,05 m^2 e (b) 0,2 m^2.

Como pode ser observado, ambos os gráficos indicam que a concentração de íons ferrosos não tem um efeito muito significativo no processo de degradação do fenol, apresentando uma modificação de cerca de 7% para a condição máxima de H_2O_2 (com o aumento de 27,7 para 31,7 e a diminuição de 51,7 para 44,4 no percentual de COT degradado para os níveis mínimo e máximo da área irradiada, respectivamente) e cerca de 14% para a condição mínima de H_2O_2 (com o aumento de 50,2 para 54,1 e de 80,3 para 86,3 no percentual de COT degradado para os níveis mínimo e máximo da área irradiada, respectivamente). Esse efeito um pouco mais significativo da concentração de íons ferrosos para a condição mínima de H_2O_2, provavelmente, é devido à maior proporção de íons ferrosos em relação à quantidade de H_2O_2 em comparação com a condição máxima de H_2O_2. Este

efeito pouco significativo dos íons ferrosos pode ser devido ao ponto ótimo estar entre seus pontos de máximo e mínimo, uma vez que pode ser identificado também um efeito negativo do mesmo (para a condição máxima de área irradiada e mínima de H_2O_2, mostrado no gráfico 'b'). Portanto, foi feito uma ampliação em estrela deste planejamento experimental na condição de máxima área irradiada para visualizar melhor este efeito.

O efeito do aumento da concentração de íons ferrosos pode ser melhor visualizado com a ampliação em estrela do planejamento experimental. O gráfico da Figura 5.33 mostra os resultados do planejamento fatorial 2^2 ampliado em estrela, para uma concentração de 110,35 mM de H_2O_2 e uma área irradiada de 0,2 m^2.

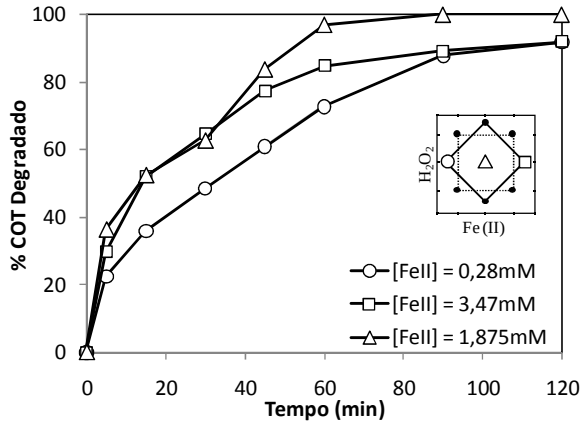


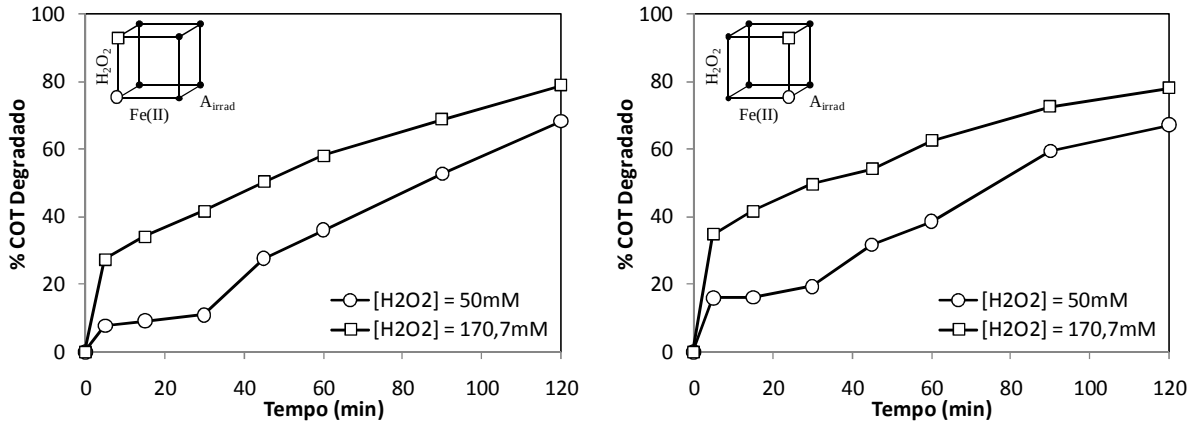
Figura 5.33. Efeito da concentração de íons ferrosos na degradação do fenol para uma área irradiada de 0,2 m^2 e $[H_2O_2]$ = 110,35 mM

Como pode ser visualizado no gráfico da Figura 5.33, o aumento de 0,28 mM para 1,875 mM favorece ao aumento da taxa de degradação da carga orgânica, prevalecendo, neste caso, a melhoria no sistema com a maior quantidade de reagentes disponível para ocorrer as reações de oxidação. A taxa de degradação com 1,875 mM de íons Fe^{2+}, inicialmente (instante em que prevalece a ação da reação Fenton), é semelhante à com 3,47 mM. Contudo, após 30 minutos, o rendimento da taxa de degradação com 3,47 mM diminui em relação à com 1,875 mM, o que evidencia um efeito negativo do aumento da concentração de íons ferrosos no sistema, para estas condições. Este comportamento, provavelmente, deve-se, inicialmente, ao fato de prevalecer a reação Fenton e após 30 minutos, prevalecer a reação de redução dos complexos férricos pela ação da luz (a reação de foto-Fenton), que é dificultada pela maior opacidade do efluente contendo 3,98 mM de íons ferrosos. Com 0,28 mM de íons ferrosos, apesar de obter uma curva de degradação menos acentuada que a de 3,47 mM de íons ferrosos, em 90 minutos de reação alcançou, praticamente, o mesmo percentual de degradação

do fenol conseguido com 3,47 mM, que foi de 88 % de matéria orgânica degradada com 0, 28 mM de íons ferrosos e 89 % com 3,47 mM.

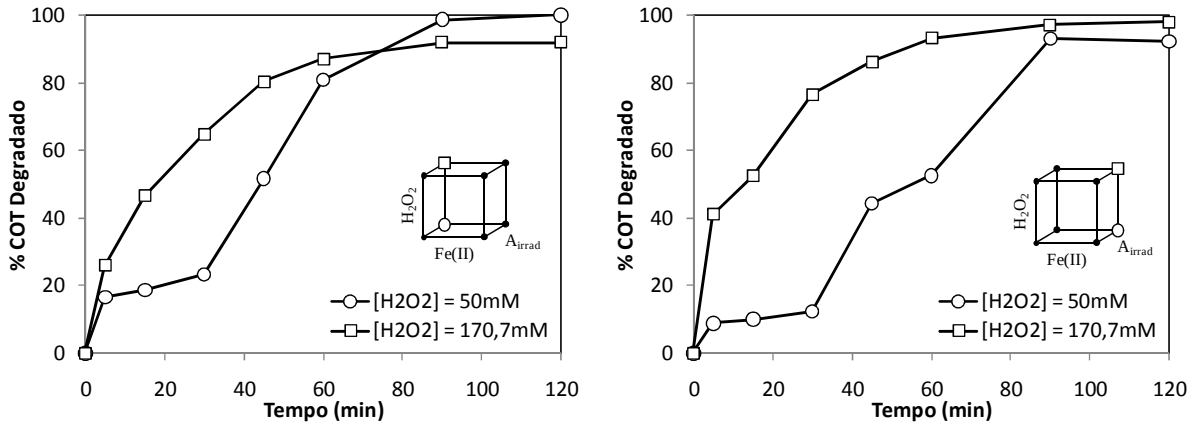
5.8.2 – Efeito do peróxido de hidrogênio

As Figuras 5.34 e 5.35 mostram o efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio na degradação do fenol, nas condições abrangidas pelo planejamento experimental 2^3, para uma área irradiada de 0,05 m^2 e 0,2 m^2, respectivamente.



(a) (b)

Figura 5.34 – Efeito da concentração de peróxido na degradação do fenol para uma área irradiada de 0,05 m^2 e: (a) $[Fe^{2+}]$ = 0,75 mM (b) $[Fe^{2+}]$ = 3 mM



(a) (b)

Figura 5.35 – Efeito da concentração de peróxido na degradação do fenol para uma área irradiada de 0,2 m^2 e: (a) $[Fe^{2+}]$ = 0,75 mM (b) $[Fe^{2+}]$ = 3 mM

Os gráficos da Figura 5.34 mostram um significativo aumento da taxa de degradação da carga orgânica com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio de 50 mM para 170,7 mM, tanto para a condição mínima (0,75 mM) como máxima (3 mM) de íons ferrosos, para um área irradiada de 0,05 m^2. Em 60 minutos de reação, obteveram-se 36 % de degradação com 50 mM de peróxido de hidrogênio e 58 % com 170,7 mM de peróxido de hidrogênio, para a condição mínima de íons ferrosos (0,75 mM, Figura 9.34a) e 38,6% e 62,4 % de degradação com 50 e 170,7 mM de peróxido de hidrogênio, respectivamente, para a condição máxima de íons ferrosos (3 mM, Figura 5.34b). Essa expressiva melhoria com o aumento do peróxido de hidrogênio deve-se à importância do mesmo na formação dos radicais hidroxila, que são formados pela dissociação do peróxido de hidrogênio. No gráfico 'b' da Figura 5.35 essa diferença na taxa de degradação é bem acentuada e, inclusive, pode ser notado que para o uso de 50 mM de peróxido de hidrogênio há uma estagnação no processo de degradação após 5 minutos de reação, voltando a ocorrer uma degradação mais acentuada após 30 minutos de reação. Isto se deve, provavelmente, à concentração de peróxido de hidrogênio naquele instante estar muito baixa e o mesmo ter sido consumido, ou seja, reagido, devido à adição em partes do peróxido de hidrogênio (no início da reação e a cada 30 minutos). O gráfico 'a' da Figura 5.35 mostra que, inicialmente, com a concentração máxima (170,7 mM) de peróxido de hidrogênio há uma maior taxa de degradação. Contudo, após 60 minutos de reação, essa taxa decai e com uma menor concentração (50 mM) de peróxido de hidrogênio obtêm-se percentuais de degradação maiores do que com a concentração máxima de peróxido de hidrogênio. Provavelmente, esse comportamento também é devido à adição em partes do peróxido de hidrogênio. Assim, na adição da 4ª parte de hidrogênio (em 60 minutos de reação), a concentração de H_2O_2 talvez esteja a níveis muito elevados, causando o efeito de seqüestro de radicais hidroxila. Como mostrado por Alfano *et al.* (2001), o peróxido de hidrogênio, em excesso, pode reagir com os radicais hidroxilas e outros produtos intermediários formados, de acordo com o mecanismo reacional, descrito de forma simplificada pelas Equações (73-77).

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad (73)$$

$$H_2O_2 + HO_2^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet} + H_2O + O_2 \quad (74)$$

$$2HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad (75)$$

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (76)$$

$$HO^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (77)$$

O ataque aos compostos orgânicos ocorre devido os radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) e hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$) formados. Contudo, o radical hidroperoxila possui um potencial de oxidação/redução (1,7 V) menor do que o radical hidroxila (2,8 V), não sendo interessante sua formação. Vários estudos (Tang & Chen, 1996; López *et al*., 2000; Lunar *et al*., 2000; Cisneros *et al*., 2002; Philippopoulos, C. J. & Poulopoulos, S. G., 2003; Zhao *et al*., 2004) mostram que o aumento da concentração inicial do H_2O_2 aumenta a taxa de degradação dos contaminantes até um valor máximo, quando então começa a decair ao atingir quantidades muito elevadas de H_2O_2. Esse comportamento pode ser observado na ampliação em estrela do planejamento experimental, mostrado na Figura 5.36. Nesta figura, pode ser observado que, para uma concentração de 1,875 mM de íons ferrosos e uma área irradiada de 0,2 m^2, há um elevado aumento na degradação da carga orgânica com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio de 25 mM para 110,35 mM e uma redução da taxa de degradação a partir de 45 minutos quando aumenta a concentração de 110,35 mM para 195,7 mM.

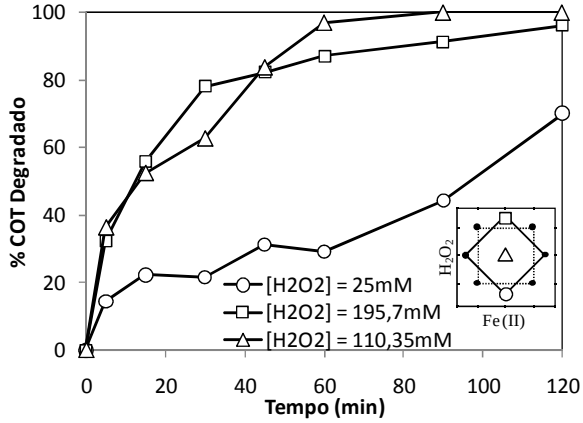
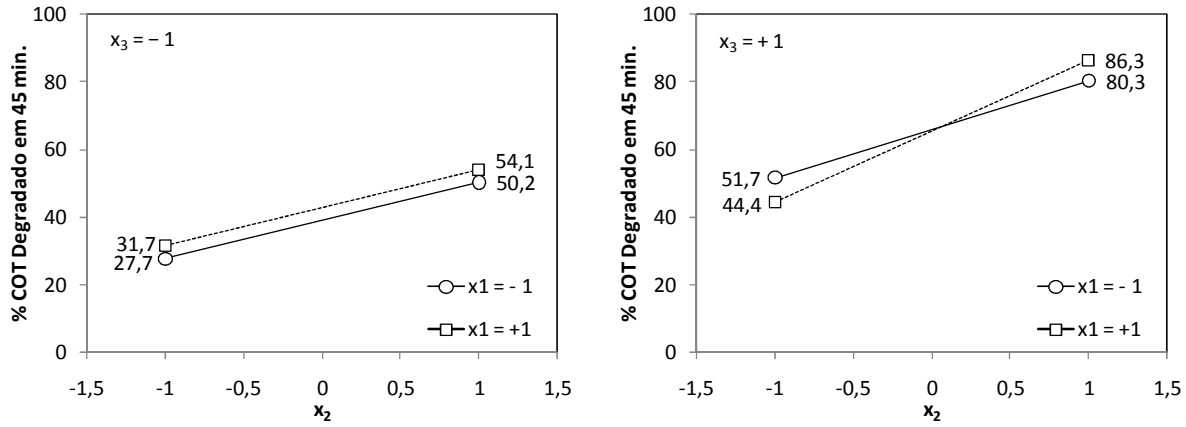


Figura 5.36 – Efeito da quantidade de íons ferrosos na degradação do fenol (150 mgC/L) para uma área irradiada de 0,2 m^2 e $[Fe^{2+}]$ = 1,875 mM

Os gráficos da Figura 5.37 mostram o percentual de COT degradado em 45 minutos de reação em função dos níveis (máximo e mínimo) da concentração de peróxido de hidrogênio (x_2) para cada ponto do planejamento experimental. Visualmente, pelos gráficos da Figura 5.37, pode-se verificar que o efeito da concentração de H_2O_2 é mais significativo do que o efeito da concentração dos íons ferrosos (Figura 5.32) na degradação do fenol. O efeito da concentração de H_2O_2 foi positivo para todos os pontos verificados nesta figura, com o efeito mais intenso para os níveis de máximo da concentração de íons ferrosos e da área irradiada, com um aumento de, aproximadamente, 48 % no percentual de degradação, com o aumento de 44,4 para 86,3 % do COT degradado.



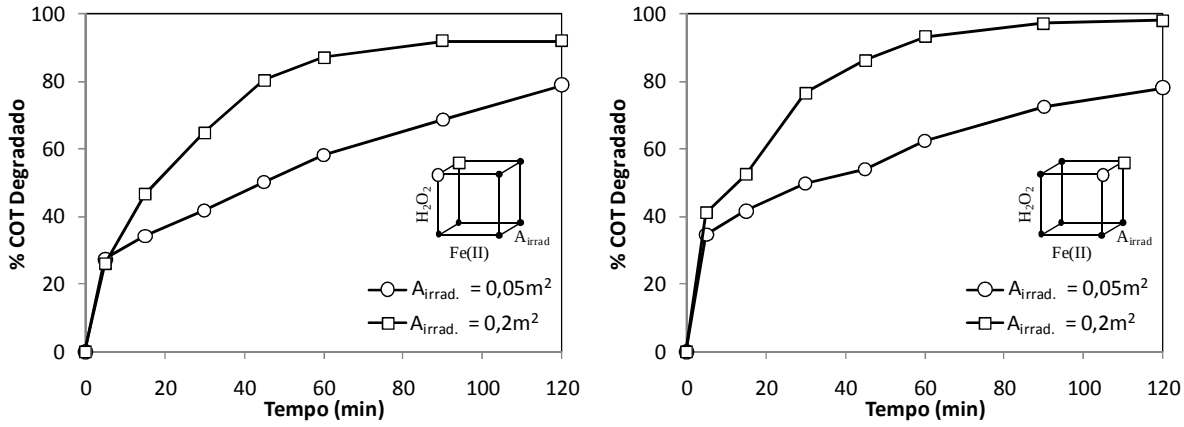
(a) (b)

Figura 5.37 – Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação do fenol para uma área irradiada de (a) 0,05 m^2 e (b) 0,2 m^2.

5.8.3 – Efeito da Área Irradiada

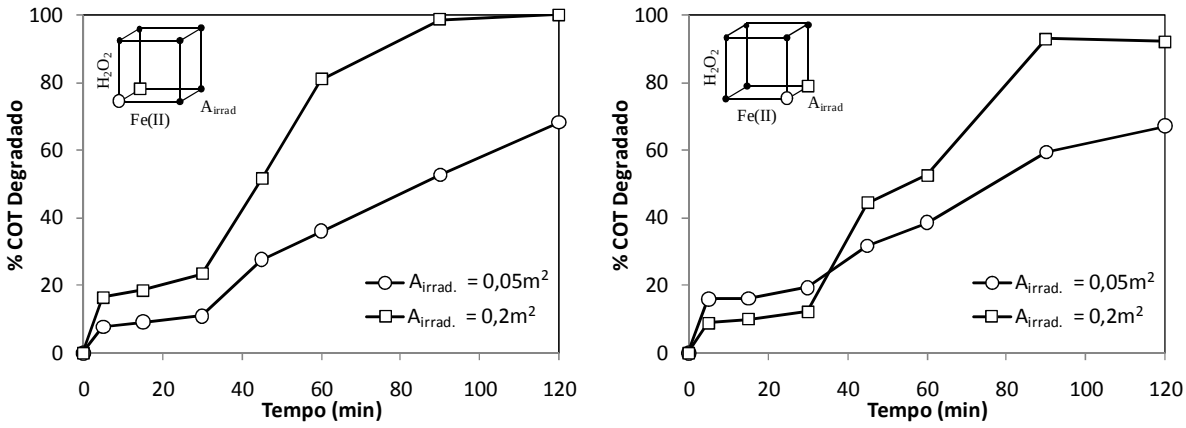
O efeito da área irradiada no processo de degradação do fenol é mostrado nos gráficos da Figuras 5.38 e 5.39. Como pode ser observado pelos gráficos 'a' e 'b' da Figura 5.38, o comportamento do aumento da área irradiação de 0,05 m^2 para 0,2 m^2 é semelhante para as duas condições (máxima e mínima) de íons ferrosos, levando a um aumento expressivo da taxa de degradação com o aumento da área irradiada. Este efeito é devido à maior área irradiada disponível favorecer a absorção de luz pelos complexos foto-reativos, como citado na seção 5.4, e, por seguinte, a regeneração dos íons ferrosos pelas reações das Equações 71 e 19, a qual leva à geração de mais radicais hidroxila e pode reagir novamente com o peróxido de hidrogênio (Equação (15)). Para as condições mínimas de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, 0,75 mM e 50 mM, respectivamente, o aumento da área irradiada de 0,05 m^2 para 0,2 m^2 também aumentou de forma expressiva a taxa de degradação da carga orgânica, conforme mostrado no gráfico 'a' da Figura 5.39. Para as condições mínima de peróxido de hidrogênio (50 mM) e máxima de íons ferrosos (3 mM), mostrado no gráfico 'b' da Figura 5.39, nos primeiros 30 minutos de reação, obteve-se um efeito contrário com valores de degradação maiores para a condição mínima de área irradiada (0,05 m^2) do que para a de máxima (0,2 m^2) e, em seguida, após 30 minutos de reação, esta última condição (de máxima) superando os valores obtidos com a condição mínima. Isto pode ter acontecido devido ao início da reação ser governada pela reação de Fenton, que independe da luz, e à formação dos complexos orgânicos (Equação 70), devido à quantidade elevada de íons ferrosos (3 mM) e a maior presença de matéria orgânica no início da reação. Assim, a condição de maior área

irradiada pode, inicialmente, conduzir mais às reações que envolvem a luz do que a reação de Fenton.



(b) (b)

Figura 5.38 – Efeito da área irradiada na degradação do fenol (150 mgC/L) para uma concentração molar de H_2O_2 de 170,7 mM e: (a) $[Fe^{2+}]$ = 0,75 mM (b) $[Fe^{2+}]$ = 3 mM

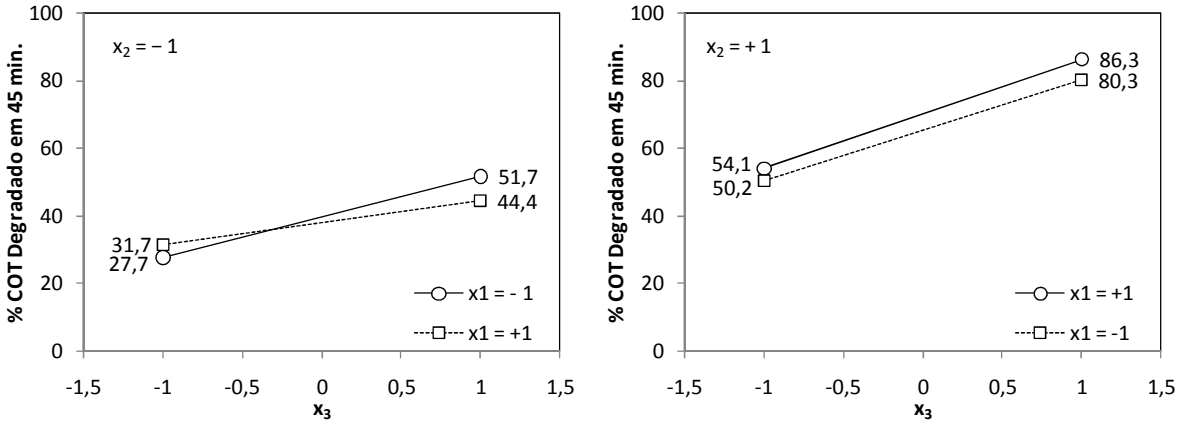


(a) (b)

Figura 5.39 – Efeito da área irradiada na degradação do fenol (150 mgC/L) para uma concentração molar de H_2O_2 de 50 mM e: (a) $[Fe^{2+}]$ = 0,75 mM (b) $[Fe^{2+}]$ = 3 mM

Os gráficos da Figura 5.40 mostram o percentual de COT degradado em 45 minutos de reação em função dos níveis (máximo e mínimo) da concentração área irradiada (x_3) para cada ponto do planejamento experimental. O efeito da área irradiada foi positivo para todas as comparações entre as condições experimentais analisadas neste planejamento, sendo o efeito mais acentuado para o nível de máximo de H_2O_2, aumentando em, aproximadamente, 37 % o percentual de COT degradado com o aumento do percentual de COT degradado de 54,1 para 86,3 % e de 50,2 para 80,3 %, nas condições de máximo e mínimo de íons ferrosos,

respectivamente. Para o nível mínimo de H_2O_2, o efeito da área irradiada foi menos expressivo, conforme observado no gráfico 'a', sobretudo para a condição de máximo de íons ferrosos.



(a) (b)

Figura 5.40 – Efeito da área irradiada na degradação do fenol para uma concentração de H_2O_2 de (a) 50 mM e (b) 170,7 mM.

5.8.4 – Ponto Central

Os gráficos das Figuras 5.41 e 5.42 mostram a repetição do ponto central para o planejamento experimental fatorial 2^3 e o planejamento experimental fatorial 2^2 ampliado em estrela, respectivamente. Visualmente por ambos os gráficos, os experimentos apresentaram uma boa reprodutibilidade. As Tabelas 5.22 e 5.23 mostram os valores experimentais destas repetições, em termos de percentual de COT degradado bem como os desvios padrões para cada ponto experimental, para o planejamento experimental 2^3 e o ampliado em estrela, respectivamente. Os valores dos desvios padrões são considerados baixos, o que confirma a boa reprodutibilidade dos experimentos.

Tabela 5.22 – Desvios padrões dos resultados, em termos de % COT degradado, da repetição do ponto central do planejamento fatorial 2^3.

t (min)	Ponto Central	1ª repetição	2ª repetição	Desvio padrão
0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	39,7	35,2	38,4	2,29
15	46,0	42,0	43,6	1,99
30	58,9	53,6	56,1	2,66
45	76,0	73,0	74,9	1,51
60	82,8	81,1	82,3	0,88
90	93,3	90,5	89,3	2,06
120	100,0	99,5	97,3	1,44

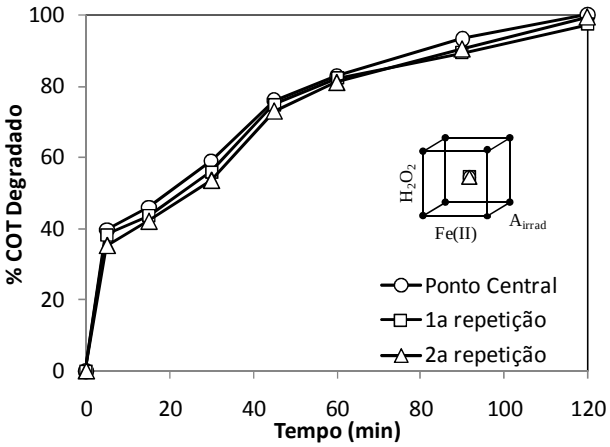


Figura 5.41 – Verificação do erro experimental na degradação do fenol (150 mgC/L). Condições exper.: $[H_2O_2]$ = 110,35 mM; $[Fe^{2+}]$ = 1,875 mM; Área irradiada = 0,125 m^2.

Tabela 5.23 – Desvios padrões dos resultados, em termos de % COT degradado, da repetição do ponto central do planejamento fatorial 2^3.

t (min)	Ponto Central	1ª repetição	2ª repetição	Desvio padrão
0	0,0	0,00	0,00	0,0
5	36,3	35,98	36,79	0,40
15	52,5	52,77	49,77	1,65
30	62,7	66,31	60,77	2,82
45	83,8	84,25	81,61	1,41
60	97,0	95,03	94,02	1,54
90	100,0	100,00	99,13	0,50
120	100,0	100,00	99,70	0,17

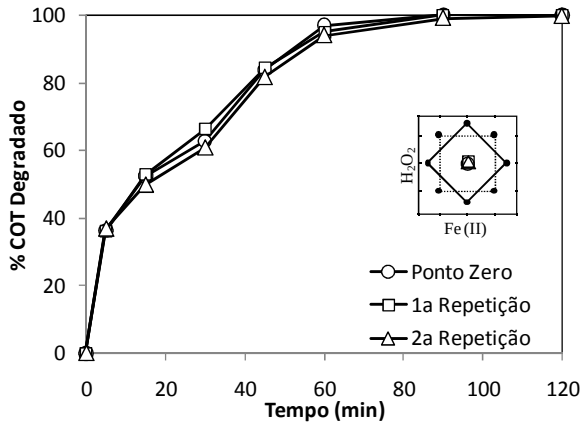


Figura 5.42 – Verificação do erro experimental na degradação do fenol (150 mgC/L). Condições experimentais: $[H_2O_2]$ = 110,7 mM; $[Fe^{2+}]$ = 1,875 mM; Área irradiada = 0,2 m^2.

5.8.5 – Modelo empírico para o planejamento experimental 2^3

A Tabela 5.24 apresenta os níveis codificados e os valores das variáveis x_1 (concentração de íons ferrosos), x_2 (concentração de peróxido de hidrogênio) e x_3 (área irradiada) e os valores da variável resposta $\hat{y}_{45min}$ (percentual de COT degradado em 45 minutos), referentes ao planejamento experimental fatorial 2^3.

Tabela 5.24 – Valores das variáveis codificadas e da resposta para o planejamento fatorial 2^3.

Exp.	$[Fe^{2+}]$ (mM)	$[H_2O_2]$ (mM)	$A_{irrad.}$ (m^2)	x_1	x_2	x_3	$\hat{y}_{45min}$
1	0,75	50	0,05	-1	-1	-1	27,7
2	3	50	0,05	1	-1	-1	31,7
3	0,75	170,7	0,05	-1	1	-1	50,2
4	3	170,7	0,05	1	1	-1	54,1
5	0,75	50	0,2	-1	-1	1	51,7
6	3	50	0,2	1	-1	1	44,4
7	0,75	170,7	0,2	-1	1	1	80,3
8	3	170,7	0,2	1	1	1	86,3
9	1,875	110,35	0,125	0	0	0	83,8
10	1,875	110,35	0,125	0	0	0	84,2
11	1,875	110,35	0,125	0	0	0	81,6

A partir dos dados da Tabela 5.24, os parâmetros b_{ij} do modelo empírico (Equação 67) foram determinados com os recursos do *software Statistica 7.0*. O modelo não apresentou uma boa correlação, obtendo um coeficiente de regressão (R^2) igual a 0,746. A equação do modelo é mostrada a seguir (Equação 78).

$$\hat{y} = 59{,}12 + 0{,}82x_1 + 14{,}44x_2 + 12{,}37x_3 + 1{,}64x_1x_2 - 1{,}13x_1x_3 + 3{,}2x_2x_3 \quad (78)$$

O diagrama da Figura 5.43 mostra o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio (x_2) em função da concentração de íons ferrosos (x_1). Os valores dos vértices do retângulo são as respostas médias (em termos de percentual de COT degradado em 45 minutos) obtidas pelo modelo e os valores em azul nos lados são o quanto a resposta variou do nível mínimo (−1) para o nível máximo (+1), em termos da diferença absoluta entre os dois níveis. Nesta figura, pode ser observado que a concentração de peróxido de hidrogênio tem um efeito positivo e bastante expressivo no processo degradativo para ambas as condições de íons ferrosos, aumentando de 45,5 para 71,1 % de COT degradado para o nível mínimo de íons ferrosos e de 43,9 a 76,0 % para o nível máximo. O efeito da variação da concentração de íons ferrosos mostrou-se pouco significativa, sendo positiva para a concentração elevada de peróxido de hidrogênio e negativa para a concentração baixa. O efeito sinergético destas variáveis (x_1 e x_2) também pode ser visualizado na forma de superfície de resposta, mostrada na Figura 5.44.

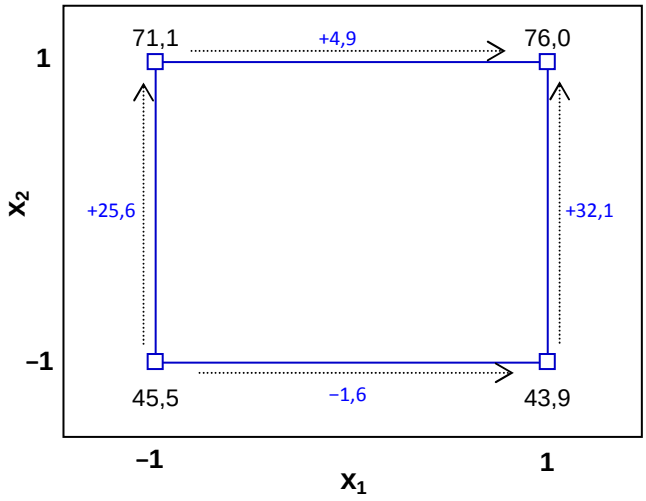


Figura 5.43 – Diagrama para interpretação dos efeitos da concentração de íons ferrosos (x_1) e concentração de peróxido de hidrogênio (x_2).

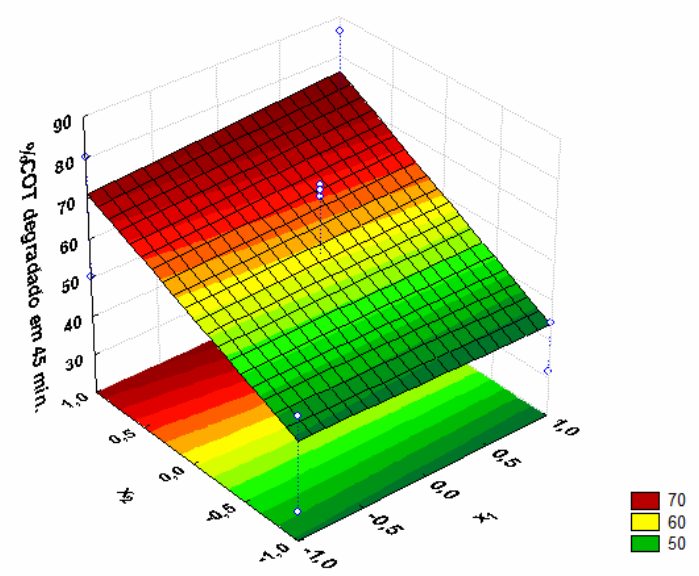


Figura 5.44 – Superfície de resposta da variável x_1 (concentração de íons ferrosos) e x_2 (concentração de peróxido de hidrogênio), em função do % COT degradado em 45 minutos.

A Figura 5.45 mostra o diagrama do efeito da área irradiada (x_3) em relação à concentração de íons ferrosos (x_1), para as respostas médias do modelo (em termos de percentual de COT degradado em 45 minutos). Pela figura, a área irradiada obteve um efeito positivo na degradação da carga orgânica com um aumento de 44,8 para 71,8 % de COT degradado para o nível mínimo (−1) de íons ferrosos e de 48,7 para 71,2 % para o nível máximo (+1). A concentração de íons ferrosos obteve um efeito pouco significativo, com uma pequena variação positiva (de 44,8 para 48,7 % de COT degradado) para a condição mínima da área irradiada e negativa (e bem sutil, variando de 71,8 para 71,2 % de COT degradado) para a condição máxima. A Figura 4.46 apresenta o efeito destas mesmas variáveis na forma de superfície de resposta.

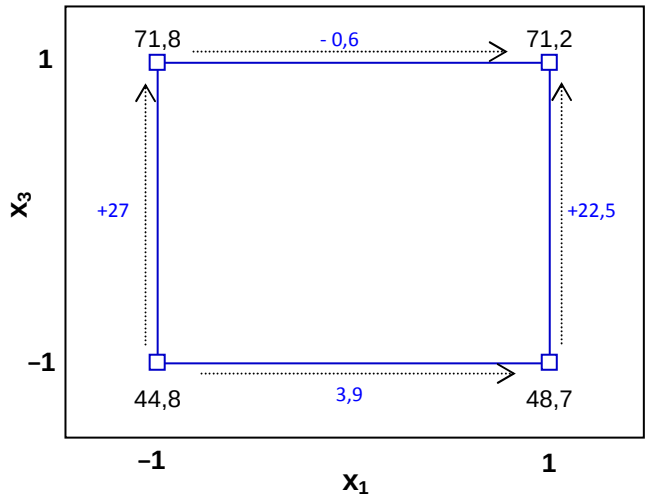


Figura 5.45 – Diagrama para interpretação dos efeitos da concentração de íons ferrosos (x_1) e área irradiada (x_3).

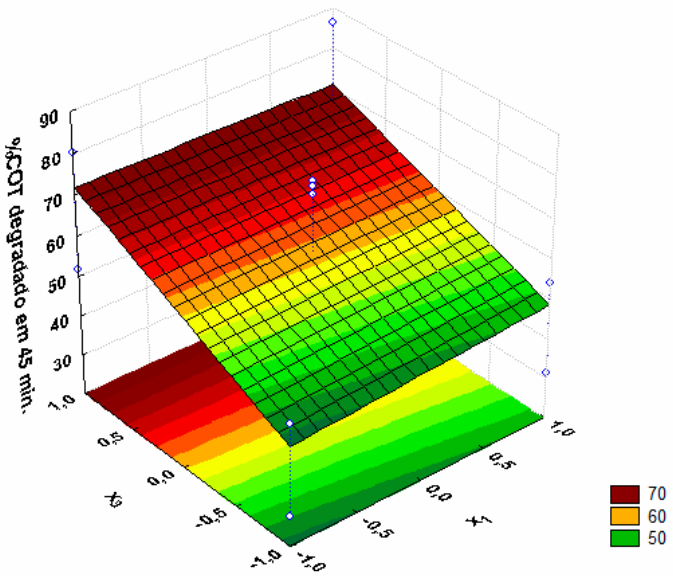


Figura 5.46 – Superfície de resposta da variável x_1 (concentração de íons ferrosos) e x_3 (área irradiada), em função do % COT degradado em 45 minutos.

O diagrama da Figura 5.47 apresenta o efeito da área irradiada (x_3) em função da concentração de peróxido de hidrogênio (x_2). Como pode ser observado nesta figura, o efeito das variáveis foi positivo para todas as condições experimentais (máxima e mínima). O efeito da área irradiada foi expressivo os níveis máximo (+1) e mínimo (−1) de peróxido de hidrogênio, com o aumento de 31,1 no percentual de COT degradado em valores absolutos e 18,4 para o nível mínimo (−1), contudo, ambos obtiveram um aumento proporcional de, aproximadamente, 34,5 %. O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio também se

mostrou bastante significativo para ambos os níveis da área irradiada, com um aumento proporcional de aproximadamente 39 % para ambos os níveis. Por conseguinte, o diagrama aponta um aumento no percentual de COT degradado com o aumento de ambas as variáveis. Estes mesmos resultados, mostrando o efeito das variáveis (x_2 e x_3), podem ser visualizados na forma de superfície de resposta, mostrada na Figura 5.48. A superfície de resposta aponta a região de ótimo tendendo ao nível máximo de ambas as variáveis (área irradiada e concentração de peróxido de hidrogênio).

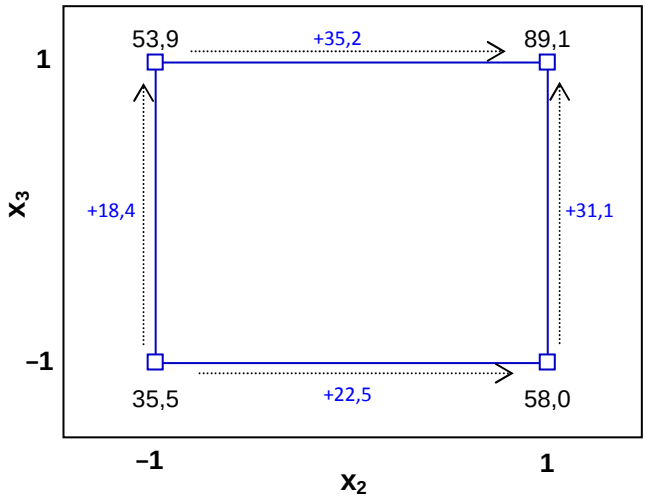


Figura 5.47 – Diagrama para interpretação dos efeitos da concentração de peróxido de hidrogênio (x_2) e área irradiada (x_3).

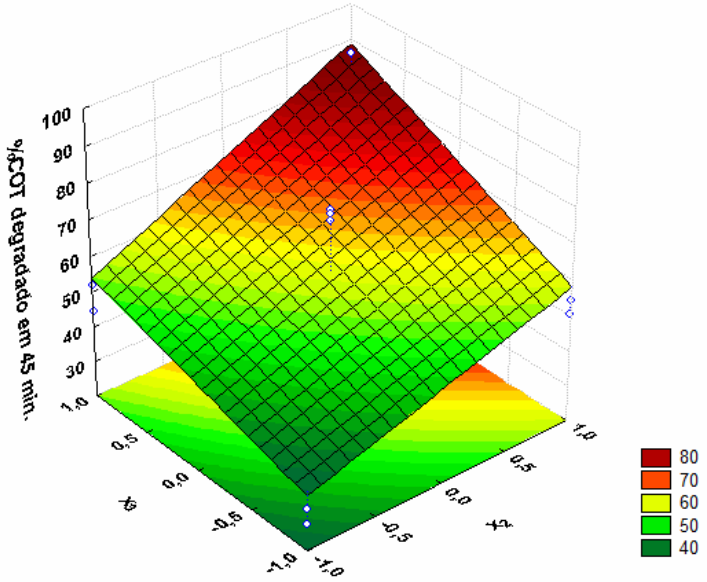


Figura 5.48 – Superfície de resposta da variável x_2 (concentração de peróxido de hidrogênio) e x_3 (área irradiada), em função do % COT degradado em 45 minutos.

A Figura 5.49 apresenta o efeito conjunto das três variáveis independentes do modelo: concentração de íons ferrosos (x_1), concentração de peróxido de hidrogênio (x_2) e área irradiada (x_3). Os valores dos vértices do cubo são as respostas médias (em termos de percentual de COT degradado em 45 minutos) obtidas pelo modelo e os valores em azul nas arestas são o quanto a resposta variou do nível mínimo (−1) para o nível máximo (+1), em termos da diferença absoluta entre os dois níveis. Como mostrado na figura, o efeito da concentração de íons ferrosos foi o que apresentou menos relevância no sistema e a única variável com efeito negativo em determinadas condições do modelo. O efeito negativo da concentração de íons ferrosos ocorreu para o nível mínimo de peróxido de hidrogênio e para o nível máximo da área irradiada, com uma redução de 55,8 para 51,9 no percentual de COT degradado. A evidência do efeito negativo devido ao aumento da concentração de íons ferrosos para o valor mais elevado da área irradiada ocorre pela mesma ter uma maior influência sobre a concentração de íons ferrosos e por ser o fator responsável direto na redução dos complexos férricos formados no processo de foto-degradação e, como já citado, altas concentrações de íons ferrosos podem prejudicar a penetração da luz no sistema. A menor relação $[Fe^{2+}] \times [H_2O_2]$ também se mostrou ser um fator negativo ao processo foto-degradativo, com o efeito negativo da concentração de íons ferrosos para a concentração mais baixa de peróxido de hidrogênio. A concentração de peróxido hidrogênio e a área irradiada apresentaram um efeito positivo e bem expressivo para todas as condições avaliadas pelo modelo.

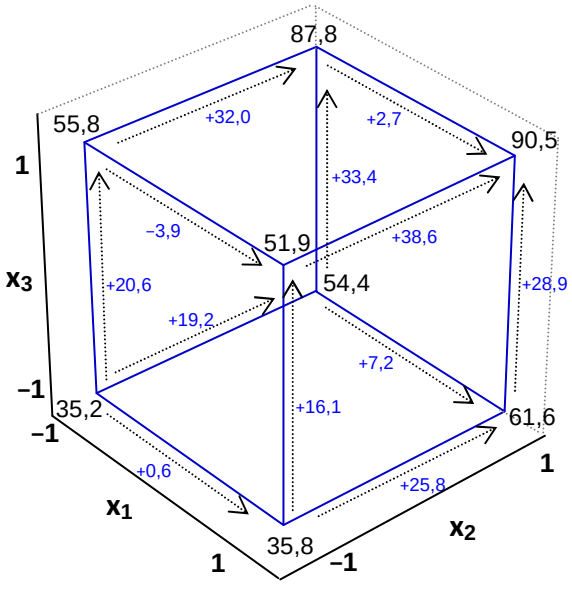


Figura 5.49 – Diagrama para interpretação dos efeitos da concentração de íons ferrosos (x_1), concentração de peróxido de hidrogênio (x_2) e área irradiada (x_3).

A Figura 5.50 mostra o gráfico de Pareto, o qual apresenta a probabilidade de significância (p) de cada parâmetro do modelo (Equação (78)) para um nível de confiança de 95 %. Pelo gráfico, os parâmetros de x_2 (peróxido de hidrogênio), x_3 (área irradiada) e x_2 em relação à x_3, apresentaram uma probabilidade de significância (p) maior do que 0,05, o que indica que têm influência estatística significativa, sendo x_2 a variável de maior influência no sistema.

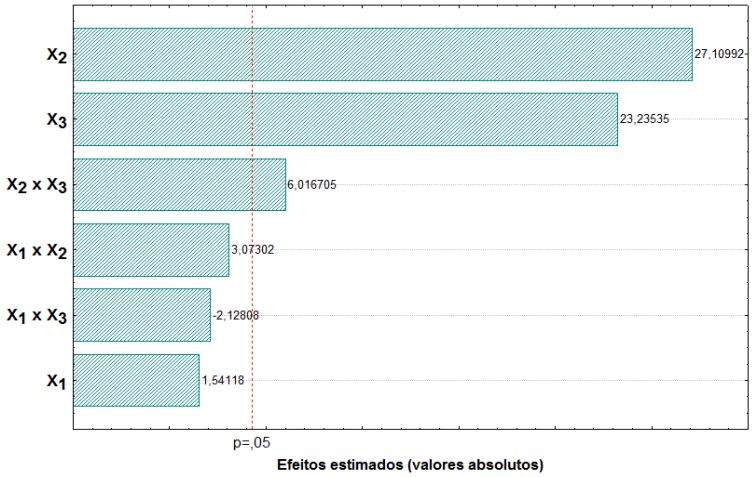


Figura 5.50 – Gráfico de Pareto para validação dos efeitos dos parâmetros do modelo das variáveis x_1 (concentração de íons ferrosos), x_2 (peróxido de hidrogênio) e x_3 (área irradiada), para 95 % de confiança.

Pela análise de variância (Tabela 5.25), a razão F_{calc}/F_{tab} foi maior do 1, assim o modelo apresentou uma regressão significativa. O modelo, no entanto, apresentou um baixo coeficiente de determinação (R^2 = 0,737), explicando apenas 73,7 % da variação total das respostas. A falta de ajuste do modelo pode ser verificada na Figura 5.51, que mostra o diagrama de dispersão dos valores calculados pelo modelo em função dos valores observados e o ajuste da regressão (linha em vermelho), para os limites de confiança de ± 95 % (linhas tracejadas em azul). Neste gráfico, ainda pode ser observado que alguns pontos estão fora dos limites de confiança estabelecidos.

Tabela 5.25 – Análise de variância

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{calculado}$ (95%)	$F_{tabelado}$ (95%)	F_{cal}/F_{tab}
Regressão	2973,73	3	991,24	6,55	4,35	1,51
Resíduos	1059,5	7	151,36			
Erro puro	4,54	8				
Total	4033	10			R^2 =	0,737

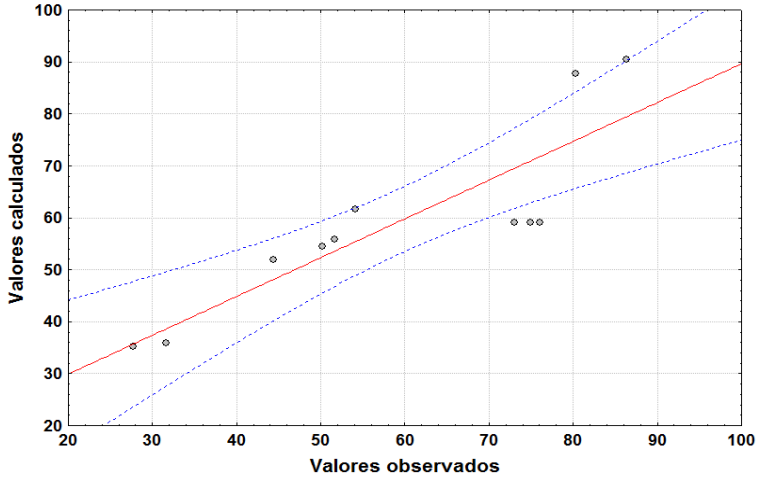


Figura 5.51 – Diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados.

O planejamento experimental 2^3 para as variáveis concentração de íons ferrosos, concentração de peróxido de hidrogênio e área irradiada foi importante para estudar os efeitos destas variáveis no processo foto-degradativo, permitindo um comparativo direto entre os ensaios experimentais e direcionando às condições experimentais ideais. Para as condições testadas, o efeito da concentração de íons ferrosos não foi significativo, sendo positivo para a maioria das condições testadas, mas apresentando também um efeito negativo para algumas condições especificas, conforme mostrado na análise estatística do modelo. Isto pode indicar que o ponto ótimo da concentração de íons ferrosos está localizado entre as condições de máximo e mínimo deste planejamento. Assim, para encontrar a região de ótimo experimental (maior valor da variável resposta, ou seja, maior percentual de COT degradado) da concentração de íons ferrosos bem como da concentração de peróxido de hidrogênio, foi realizada uma ampliação em estrela para a face do nível máximo de x_3 (área irradiada) do planejamento experimental 2^3. O nível máximo da área irradiada foi escolhido pelo planejamento experimental 2^3 indicar que o percentual de COT degradado aumenta com o aumento da área irradiada. Tal aumento tende a atingir um valor em um patamar máximo

(conforme visto na seção 5.4), mas sem apresentar efeito negativo. Ao contrário do que pode ocorrer com o peróxido de hidrogênio, que também apresentou somente um efeito positivo, mas que pode apresentar um efeito negativo (Alfano *et al.*, 2001).

5.8.6 – Modelo empírico para o planejamento estrela

A Tabela 5.26 apresenta os níveis e valores das variáveis x_1 (concentração de íons ferrosos) e x_2 (concentração de peróxido de hidrogênio) e a variável resposta $\hat{y}_{45min}$ (percentual de COT degradado em 45 minutos) para cada condição experimental do planejamento experimental fatorial 2^2 ampliado em estrela.

Tabela 5.26 – Valores das variáveis codificadas e da resposta para o planejamento ampliado em estrela.

$[Fe^{2+}]$ (mM)	$[H_2O_2]$ (mM)	x_1	x_2	$\hat{y}_{45min}$
0,75	50	-1	-1	51,66
3	50	1	-1	44,41
0,75	170,7	-1	1	80,31
3	170,7	1	1	86,31
1,875	110,35	0	0	83,79
0,28	110,35	-1,41	0	60,86
3,47	110,35	1,41	0	77,31
1,875	25	0	-1,41	31,34
1,875	195,7	0	1,41	82,26
1,875	110,35	0	0	84,25
1,875	110,35	0	0	81,61

A Equação (79) apresenta o modelo empírico calculado a partir dos dados da Tabela 5.26, utilizando os recursos do *software Statistica 7.0*.

$$\hat{y} = 83{,}21 + 2{,}75x_1 + 17{,}85x_2 + 3{,}31x_1x_2 - 6{,}39{x_1}^2 - 12{,}57{x_2}^2 \qquad (79)$$

A Figura 5.52 mostra a superfície de resposta criada a partir do modelo estatístico para o planejamento experimental 2^2 ampliado em estrela (Equação (79)). Como pode ser observado nesta figura, o aumento da concentração de íons ferrosos, inicialmente, tem um efeito positivo sobre o percentual de COT degradado até atingir um patamar máximo, quando passa a apresentar um efeito negativo, caindo o valor do percentual de COT degradado. Este

comportamento era esperado, conforme citado anteriormente, pois, embora os íons ferrosos sejam um dos reagentes responsáveis pela geração de radicais hidroxila (reação de Fenton), com o aumento destes sendo favorecido pelo aumento da concentração dos íons ferrosos, o aumento da concentração de íons ferrosos aumenta a turbidez da solução a ser tratada (o efluente), diminuindo a penetração da luz e, por conseguinte, reduzindo a ação da luz na redução dos complexos foto-reativos, responsáveis pela redução dos complexos férricos e formação de radicais hidroxila. Além disso, o aumento excessivo da concentração de íons ferrosos pode levar à captura dos radicais hidroxila pelos mesmos (Equação 18). A superfície de resposta também revelou que o percentual de COT degradado aumenta com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio até atingir um valor máximo, quando o mesmo começa a diminuir com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, devido ao efeito de seqüestro de radicais hidroxila (Equações (73-77)) causado pelo excesso de peróxido de hidrogênio.

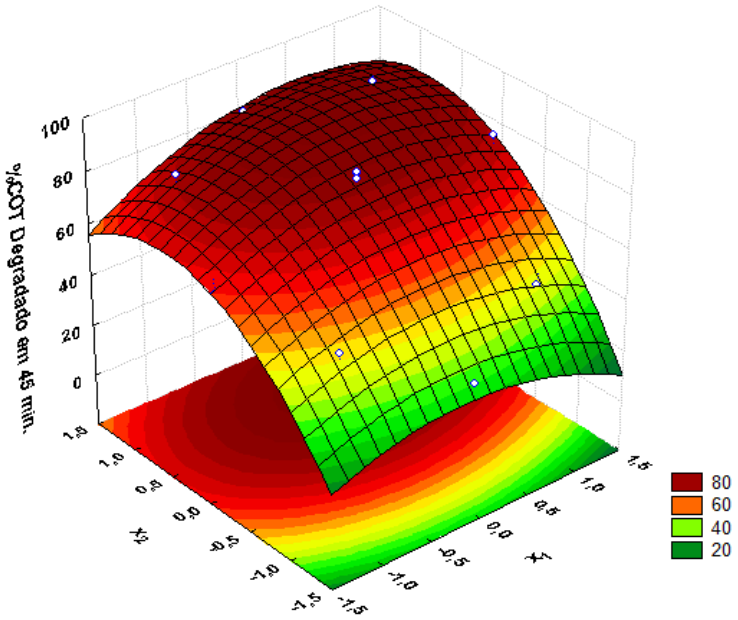


Figura 5.52 – Superfície de resposta do modelo da Equação (79), para as variáveis x_1 (concentração de íons ferrosos) e x_2 (concentração de peróxido de hidrogênio) em relação ao % de COT degrado em 45 minutos de reação.

A Figura 5.53 mostra as curvas de níveis do modelo (Equação (79)) para a concentração de íons ferrosos (x_1) em relação à concentração de peróxido de hidrogênio (x_2), em função do percentual de COT degradado em 45 minutos de reação. A partir das curvas de níveis, pode-se identificar a região ótima experimental, ou seja, a região onde é obtido o

maior percentual de COT degradado. As condições ótimas (obtidas a partir das curvas de níveis ou derivando a equação do modelo em função das variáveis codificadas) para as variáveis codificadas x_1 e x_2, foram: x_1 = 0,414 e x_2 = 0,765, equivalentes, em termos de concentração, à 2,34 mM e 135,44 mM, respectivamente. Nestas condições ótimas experimentais o modelo prevê um percentual de COT degradado de 98%.

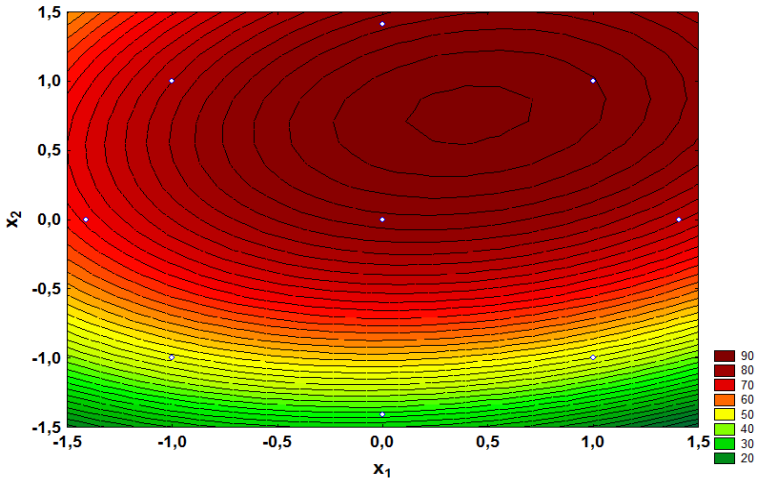


Figura 5.53 – Curvas de níveis da variável x_2 em relação à x_1, em função do % COT degradado em 45 minutos.

O gráfico de Pareto (Figura 5.54) da análise dos efeitos dos parâmetros do modelo, para um nível de confiança de 95 %, indica que os parâmetros das variáveis linear e quadrática referentes à concentração de peróxido de hidrogênio (x_2(L) e x_2(Q)) e da variável quadrática referente à concentração de íons ferrosos (x_1(Q)) apresentaram uma influência estatística com boa significância. Os outros parâmetros das variáveis também apresentaram resultados significativos, porém com pouca significância. A concentração de peróxido de hidrogênio mostrou-se a variável mais influente no processo.

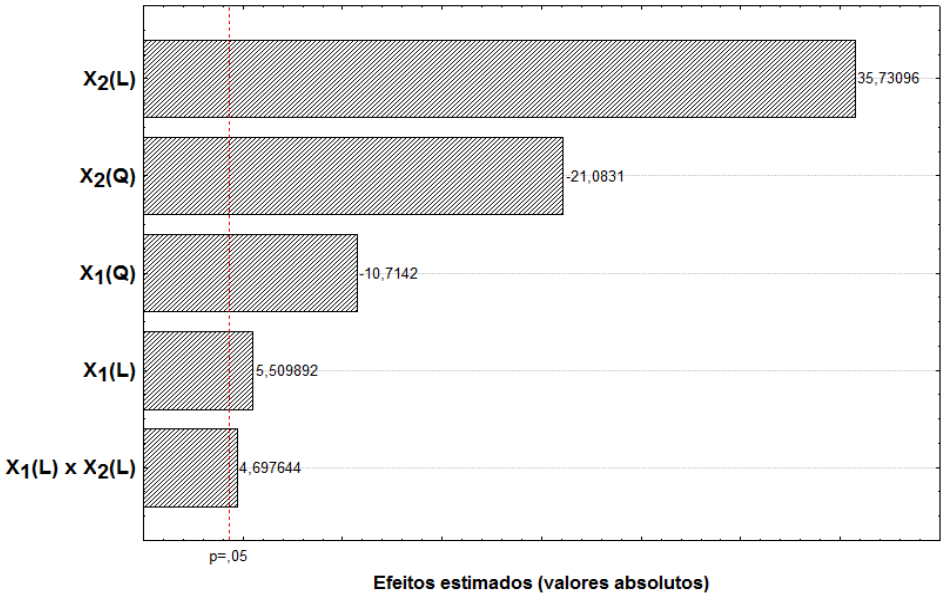


Figura 5.54 – Gráfico de Pareto para análise dos efeitos dos parâmetros do modelo.

A análise de variância do modelo é apresentada na Tabela 5.27. O modelo apresentou um bom coeficiente de determinação (R^2 = 0,974), explicando 97,4 % da variação total das respostas. A regressão obteve, estatisticamente, uma elevada significância, com a razão F_{cal}/F_{tab} muito maior do que 1.

Tabela 5.27 – Análise de variância (tabela ANOVA)

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F_{cal} (95%)	F_{tab} (95%)	F_{cal}/F_{tab}
Regressão	3653,55	3	1217,85	495,65	4,35	113,94
Resíduos	17,20	7	2,46			
Erro puro	3,98	6				
Total	3670,75	10			R^2 =	0,974

O ajuste do modelo pode ser constatado pelo diagrama de dispersão dos valores (Figura 5.55) calculados pelo modelo em função dos valores observados, para os limites de confiança de ± 95 %. Neste gráfico, pode ser observado que a maioria dos pontos está próximo à linha de regressão e dentro dos limites de confiança estabelecidos.

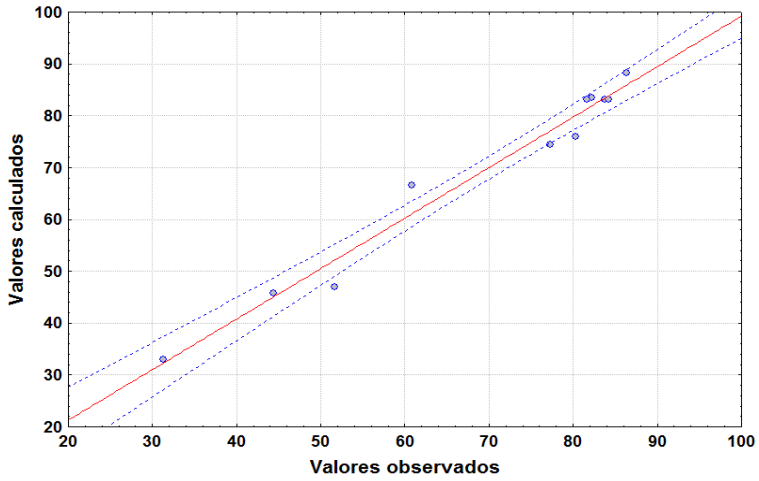


Figura 5.55 – Diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados, para intervalo de confiança de 95 %.

5.9 – Efeito da presença de NaCl

É importante saber as características físico-químicas do efluente a ser tratado, pois algumas substâncias podem interferir no processo foto-Fenton, reduzindo ou mesmo inibindo o processo degradativo como citado por De Laat *et al*. (2004) e Nadtochenko e Kiwi (1998). Na água produzida, a presença de íons cloreto é uma dessas substâncias que pode interferir no mecanismo degradativo da carga orgânica. Para verificar este efeito, foi realizado um experimento de degradação fotoquímica do fenol (100 mgC/L) na presença de 1500 mg/L de NaCl (baseado nos valores máximos de cloretos, aproximadamente 900 mg/L de cloretos, encontrados nas águas produzidas analisadas) em comparação com um experimento sem adição de NaCl, sob as mesmas condições operacionais ($[Fenol]_{inicial}$ = 100 mgC/L, $[Fe^{2+}]$ = 1 mM e $[H_2O_2]$ = 100 mM). Os valores obtidos nestes experimentos estão apresentados na Tabela 5.28. A Figura 5.56 mostra a influência dos íons cloretos na degradação do fenol, comparando os resultados de degradação obtido na presença e ausência de NaCl.

Tabela 5.28 – Resultados da influência presença de cloretos no processo foto-Fenton.

t (min)	Sem NaCl		Com NaCl	
	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	96,56	0,00	101,44	0,00
5	64,71	32,98	75,04	26,02
15	21,73	77,50	31,16	69,29
30	13,76	85,75	18,50	81,76
60	9,34	90,32	19,80	80,48
90	8,96	90,72	21,34	78,96
120	6,94	92,81	14,19	86,01

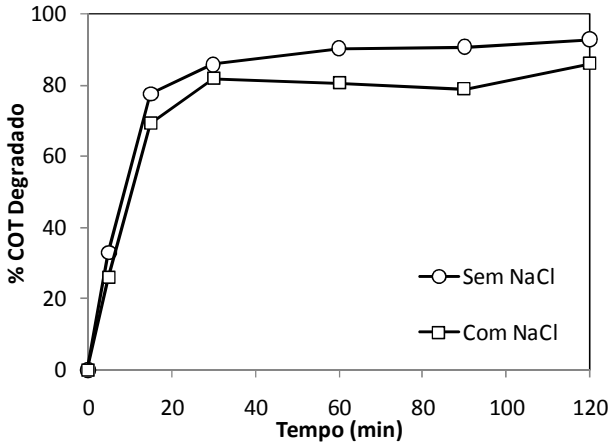


Figura 5.56 – Degradação do fenol (100 mg/L) na presença e ausência de NaCl.
Condições exp.: $[Fe^{2+}]$ = 1 mM, $[H_2O_2]$ = 100 mM

Nesta Figura, pode ser verificado que, para estas condições experimentais, a influência do NaCl não foi muito expressiva, reduzindo o percentual final degradado em apenas 7%. Conforme verificado por Machulek Júnior *et al.*, (2007), o efeito negativo deve-se aos íons cloretos (Cl^-) poderem reagir com os radicais hidroxila, decompondo-os em meio aquoso, formando o ânion radical $Cl_2^{\bullet-}$, além de poderem formar complexos com os íons Fe^{3+}, como o $Fe(Cl)^{2+}$, que também como o complexo $Fe(OH)^{2+}$ podem ser reduzidos a Fe^{2+}, porém com uma menor eficiência. Alguns estudos (Pignatello, 1992; Machulek Júnior, 2007) mostram um efeito mais negativo dos íons cloretos, porém em condições diferentes, como uma concentração mais elevada de cloretos no meio. Isto indica que a concentração encontrada na água produzida analisada (1500 mg/L) não é tão elevada a ponto de prejudicar muito a reação.

5.10 – Aplicação sistema foto-degradativo no tratamento da água produzida

Um experimento branco (sem adição de reagentes) foi realizado para verificar se há algum tipo de redução (ou modificação) do valor do COT do efluente da água produzida (pós-flotação) causada apenas pela circulação do efluente no reator fotoquímico. Alguma possível separação da fase dissolvida ou efeito reverso com a passagem de alguma fração que esteja dispersa para a fase dissolvida, causadas pelo cisalhamento da bomba de circulação ou impregnação do material orgânico no reator podem ocorrer. O resultado deste teste é mostrado na Figura 5.57, na qual pode ser verificado que praticamente não há alteração no valor do COT, apresentando um desvio padrão de apenas 2,21.

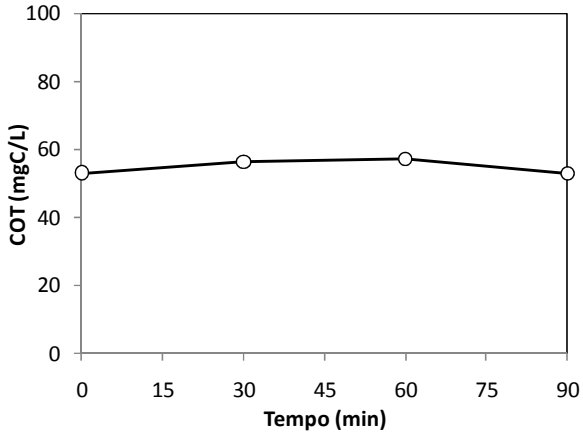


Figura 5.57 – Experimento branco com o efluente oriundo da etapa pós-flotação do tratamento da água produzida.

A Tabela 5.29 apresenta os resultados de degradação fotoquímica do efluente da água produzida tratado na estação de tratamento de uma unidade de processamento de gás natural (UPGN) e, em seguida, descartada, em termos de COT (mgC/L) e de percentual de COT degradado. Os experimentos foram realizados nas mesmas condições experimentais ($[Fe^{2+}]$ = 1 mM, $[H_2O_2]$ = 100 mM, $A_{irradiada}$ = 0,2 m^2), sendo um realizado com radiação solar e outro com radiação UVA proveniente de quatro lâmpadas de luz negra, contendo inicialmente 43,59 mgC/L e 27,21 mgC/L de COT, respectivamente. O gráfico da Figura 5.58 mostra o comparativo entre estes dois resultados, no qual pôde ser observado que em termos de COT, mesmo partindo de um valor de COT 60 % maior, o valor final da carga orgânica obtida com o emprego da radiação solar foi menor do que a obtida com as lâmpadas. Em termos de percentual de COT degradado fica mais evidente a melhor eficiência de redução da carga orgânica obtida com a radiação solar, atingindo uma redução 67 % maior do que a alcançada

com as lâmpadas. Essa melhor performance da radiação solar fora obtida também com o efluente sintético (utilizando fenol) e mostra que pode ser devida à indução térmica (e aceleração) das reações cinéticas escuras (redução dos íons férricos, Equações (16) e (17)). A temperatura de operação mais elevada com a radiação solar (em média 42° C) aumenta os caminhos reacionais e melhora, assim, a eficiência da reação. Outro fator favorável à radiação solar, como também já foi citado, é a maior irradiância da radiação solar comparada à irradiância obtida pelas lâmpadas fluorescentes de luz negra.

Tabela 5.29 – Resultados da degradação da carga orgânica presente no efluente de água produzida da ETE da UPGN.

Origem	**ETE da UPGN**		**ETE da UPGN**	
Etapa	**Descarte**		**Descarte**	
Tipo de Radiação	UVA		Solar	
$[Fe^{2+}]$; $[H_2O_2]$	1mM; 100mM		1mM; 100mM	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	27,21	0,00	43,59	0,00
15	22,89	15,91	24,51	43,76
30	20,23	25,67	18,17	58,31
60	15,34	43,62	13,67	68,63
120	14,83	45,51	10,46	76,01

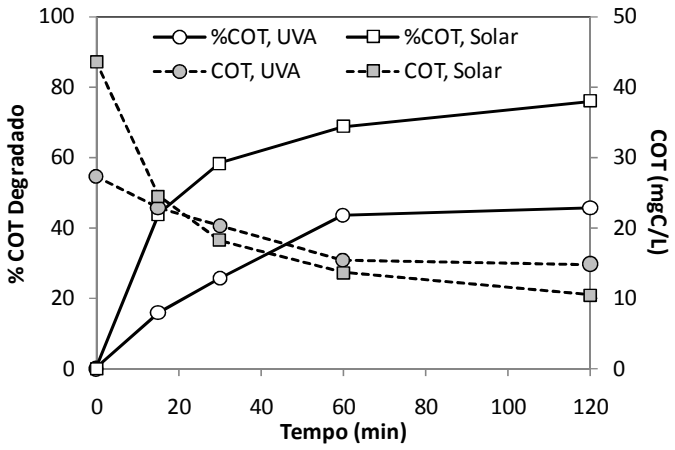


Figura 5.58 – Degradação do efluente tratado da ETE da UPGN, usando radiação solar e UVA proveniente de lâmpadas fluorescentes de luz negra.

Condições exp.: $[Fe^{2+}]$ = 1mM, $[H_2O_2]$ = 100 mM e $A_{irradiada}$ = 0,2 m^2

A Tabela 5.30 apresenta os resultados de degradação da matéria orgânica presente no efluente de água produzida tratada da ETE do campo de Fazenda Belém, na etapa pós-filtro de areia do processo de tratamento. Os resultados estão apresentados em termos de COT (mgC/L) e percentual de COT degradado.

Tabela 5.30 – Resultados da degradação da carga orgânica presente no efluente de água produzida da ETE (etapa pós-filtro de areia) do campo de Fazenda Belém.

Origem **Etapa**	**Faz. Belém** **Pós-filtro de areia**		**Faz. Belém** **Pós-filtro de areia**		**Faz. Belém** **Pós-filtro de areia**	
Tipo de Radiação $[Fe^{2+}]$; $[H_2O_2]$	Solar 1mM; 50mM		UVA 3mM; 120mM		UVA 1,6mM; 120mM	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	29,83	0,00	27,09	0,00	24,00	0,00
15	24,90	16,52	21,90	19,15	23,10	3,75
30	24,56	17,67	19,07	29,59	22,54	6,07
60	20,83	30,17	19,67	27,37	17,49	27,14
120	12,86	56,90	16,89	37,66	15,04	37,32

A Figura 5.59 mostra a influência da concentração de íons ferrosos na degradação da água produzida tratada na ETE do campo de Fazenda Belém, em termos de COT e percentual de COT degradado, utilizando o reator tubular parabólico com lâmpadas fluorescentes de luz negra. Em termos de percentual de COT degrado, inicialmente (nos primeiros 60 minutos de reação), com a maior concentração de íons ferrosos (3 mM) foi obtida uma redução bem mais rápida da carga orgânica do que com a concentração mais baixa de íons ferrosos (1,6 mM) e, após 60 minutos de reação ambas condições de íons ferrosos obtiveram o mesmo perfil de degradação. Isso, provavelmente, está relacionado ao fato de, inicialmente, no processo degradativo, prevalecer a reação de Fenton, a qual é favorecida pela maior concentração de íons ferrosos para reagir com o peróxido de hidrogênio e gerar os radicais hidroxila responsáveis pela degradação da matéria orgânica presente no efluente. A elevada taxa de degradação inicial (nos primeiros 60 minutos) seguida de uma queda na taxa de degradação obtida com a maior concentração de íons ferrosos pode ser devida também aos compostos mais fáceis de degradar serem degradados no início da reação, restando os compostos mais resistentes à degradação que estão presentes no efluente ou são formados (como compostos intermediários) pelo processo de degradação.

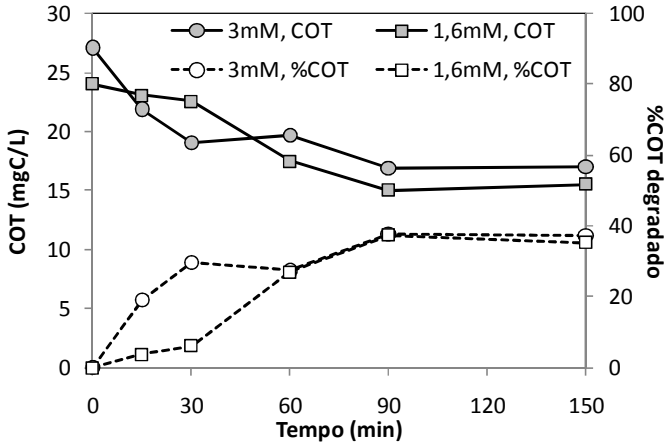


Figura 5.59 – Influência da concentração de íons ferrosos na degradação da água produzida Fazenda Belém, usando lâmpadas fluorescentes de luz negra ($A_{irradiada}$ = 0,2 m^2) e 120 mM de H_2O_2.

A Figura 5.60 mostra a degradação fotoquímica da água produzida tratada na ETE do campo de Fazenda Belém (pós-filtro de areia), utilizando o reator tubular parabólico solar, 1 mM de íons ferrosos e 50 mM de peróxido de hidrogênio. Ocorre uma redução do teor de COT elevada no tempo de 5 minutos seguida de uma redução considerável na taxa de degradação, provavelmente, devido ao peróxido de hidrogênio ter sido todo consumido, e voltando a elevar a taxa de degradação após os 30 minutos (quando é adicionada novamente outra parte de peróxido de hidrogênio), degradando aproximadamente 57 % do COT inicial ao final do tempo reacional (120 minutos). Nota-se também que, mesmo com concentrações de reagentes inferiores, obteve-se resultados melhores (um maior percentual de degradação final) dos que os obtidos nos experimentos da Figura 5.59, que utilizaram o mesmo efluente. Assim, mais uma vez, indicando uma melhor eficiência de degradação obtida com a radiação solar.

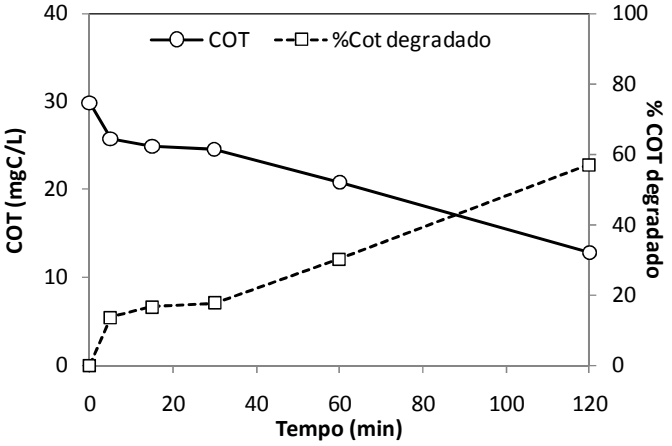


Figura 5.60 – Degradação solar da água produzida fazenda belém, usando 1 mM de íons Fe^{2+} e 50 mM de H_2O_2.

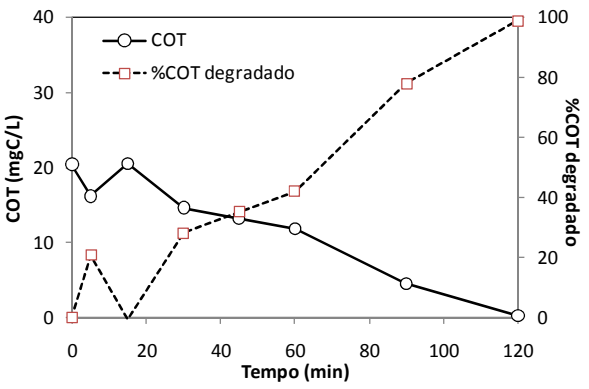
Na Tabela 5.31 são mostrados os resultados de degradação da matéria orgânica presente no efluente de água produzida tratada da ETE do campo de Canto do Amaro, na etapa pós-flotação do processo de tratamento. Os resultados estão apresentados em termos de COT (mgC/L) e percentual de COT degradado. Na tabela ainda são mostrados as condições experimentais de todos os experimentos. As concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio utilizadas em todos estes experimentos foram 1 mM e 50 mM, respectivamente. Todos os experimentos foram realizados com 0,2 m^2 de área irradiada, exceto o experimento 'B', que foi realizado sem irradiação (reação de Fenton).

Tabela 5.31 – Resultados da degradação da carga orgânica presente no efluente de água produzida da ETE (etapa pós-flotador) do campo de Canto do Amaro.

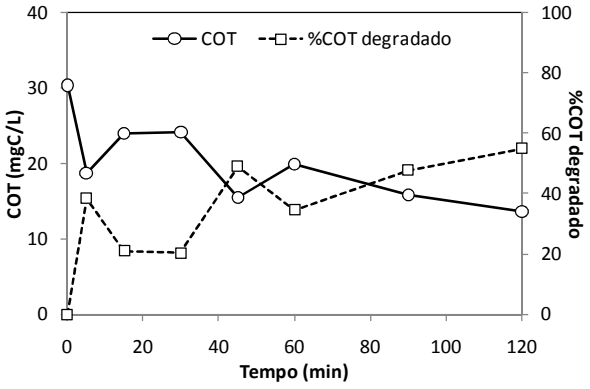
Experimento	**A**		**B**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	20,44	0,00	57,57	0,00
5	16,20	20,75	51,46	10,61
15	20,54	-0,47	54,61	5,14
30	14,66	28,30	47,76	17,03
45	13,21	35,38	45,93	20,21
60	11,86	41,98	37,48	34,90
90	4,50	77,99	46,99	18,37
120	0,26	98,74	56,76	1,40
Experimento	**C**		**D**	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	10,25	0,00	30,39	0,00
5	6,65	35,11	18,74	38,34
15	4,34	57,68	24,01	20,99
30	0,00	100,00	24,20	20,36
45	0,00	100,00	15,47	49,09
60	10,67	-4,06	19,90	34,51
90	7,04	31,34	15,88	47,75
120	9,19	10,37	13,66	55,04

Os gráficos da Figura 5.61 mostram a degradação da carga orgânica do efluente de água produzida tratado (pós-flotador) no campo de Canto do Amaro. As condições utilizadas nos experimentos foram 1 mM de íons ferrosos e 50 mM de peróxido de hidrogênio, sendo que os experimentos referentes aos gráficos 'a', 'b' e 'c' foram realizados com o uso das lâmpadas (processo foto-Fenton) e o do gráfico 'd' sem irradiação (Fenton). Os experimentos referentes aos gráficos 'c' e 'd' foram feitos com a mesma amostra de efluente, porém

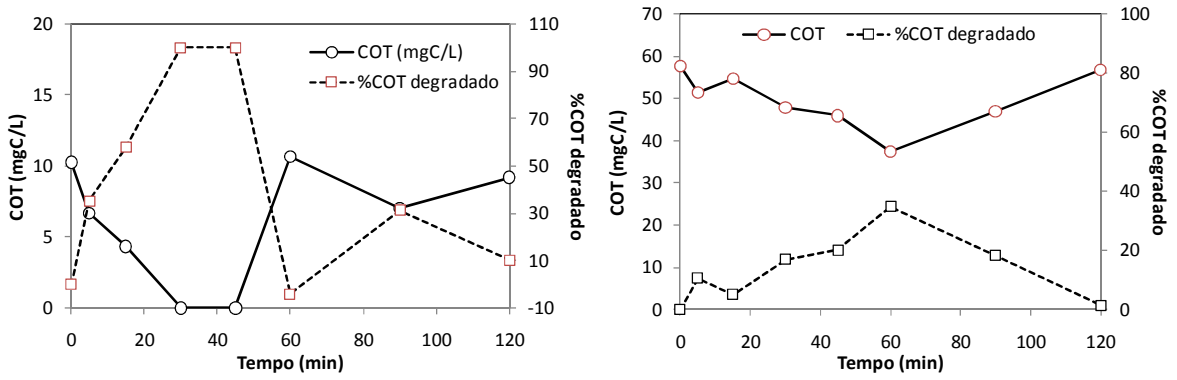
realizados em dias distintos. Os outros experimentos (referentes aos gráficos ‘a’ e ‘b’) foram realizados com efluentes coletados em dias distintos, mas todos oriundos do mesmo local e etapa de processo, como citado. No experimento mostrado no gráfico ‘a’, pode ser observado que, praticamente, toda a carga orgânica foi degradada ao final do tempo de reação, obtendo um percentual de redução de 98 % do COT inicial. No mesmo experimento (gráfico ‘a’), no tempo de 15 minutos houve um aumento no valor COT em relação ao tempo anterior (5 minutos), voltando a reduzir o valor de COT logo em seguida (após os 15 minutos). Esse mesmo comportamento, no início da reação, também foi verificado nos experimentos mostrados nos gráficos ‘b’ e ‘d’. Além deste aumento no valor de COT com o tempo também ocorreu em outros tempos reacionais nestes experimentos. Esta casual oscilação dos valores de COT, com a redução seguida de um aumento, possivelmente ocorre devido ao efluente conter ainda frações de óleo disperso e livre. Assim, à medida que ocorre a degradação dos compostos orgânicos dissolvidos, parte dos compostos que estão dispersos passa para a fase dissolvida, como também constatado e relatado por Moraes (2003). Isto ocorreu devido à degradação dos compostos dissolvidos da parte aquosa, estando esta, supostamente, inicialmente saturada, ou, então, com a ocorrência do processo de degradação da fração dispersa, que estariam formando intermediários solúveis, aumentando assim o valor de COT. Este comportamento foi melhor constatado no experimento de Fenton (gráfico ‘d’), sem irradiação, o qual se tem uma redução no valor COT até o tempo de 60 minutos e, após esse período de tempo, ocorrendo um aumento no valor de COT até um valor próximo ao do COT inicial. Assim, a partir do tempo de 60 minutos houve uma interrupção do processo degradativo devido à inibição da reação de Fenton, com oxidação dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} (Equação (15)) e formação de complexos orgânicos estáveis (Equação (70)).



(a)



(b)



(c) (d)

Figura 5.61 – Degradação da água produzida tratada na ETE do Campo de Amaro, usando 1 mM de íons Fe^{2+} e 50 mM de H_2O_2.

Capítulo 6

Conclusão

6. Conclusão

Após as análises dos resultados, chegaram-se às seguintes conclusões:

1) A comparação entre a radiação UVA (emita pelas lâmpadas fluorescentes de luz negra) e a radiação solar mostrou que com a radiação solar é necessária uma menor área irradiada do que com o uso da radiação UVA para obter uma mesma taxa de degradação. O aproveitamento da radiação solar no processo foto-Fenton representa um fator-chave para redução de custos de operação do sistema. O uso de lâmpadas também é importante para a aplicação industrial, na qual uma planta de tratamento de efluente precisa operar também nos períodos em que não há incidência de radiação solar. Assim, faz-se necessário o uso alternado das duas fontes de radiação, o sol e as lâmpadas fluorescentes de luz negra, estas mais econômicas do que as fontes usuais de radiação UV, como as lâmpadas de vapor de mercúrio;

2) O uso da radiação UVC proveniente das lâmpadas germicidas mostraram-se mais eficazes ao processo do que as lâmpadas fluorescentes de luz negra, inclusive levando à foto-decomposição do peróxido hidrogênio para geração de radicais hidroxila apenas com a incidência da radiação (processo UV/H_2O_2), apesar de ter obtido, neste caso, uma baixa eficiência de degradação da carga orgânica;

3) Os resultados da análise da configuração do reator indicaram que a melhor configuração de cada módulo do reator (conjunto tubo + lâmpada + refletores) é a com a lâmpada entre dois tubos dispostos junto ao refletor, a qual obteve um resultado melhor que outras configurações como a do uso de um maior número de lâmpadas em cada módulo do reator para uma mesma área irradiada (tubo). Dessa forma, este resultado mostra que a eficiência do reator pode melhorar com o aumento da área irradiada, sem necessidade de aumentar a intensidade de luz (com o aumento da quantidade de lâmpadas), reduzindo assim os custos energéticos para se alcançar o percentual de degradação da matéria orgânica aos níveis desejados;

4) O uso dos refletores parabólicos aumenta consideravelmente a eficiência do processo foto-degradativo. Para um bom e correto aproveitamento da luz incidida, é importante o correto posicionamento do tubo em relação ao refletor do reator.

5) Na comparação do reator tubular parabólico com o reator multi-lâmpadas, ficou evidente a boa performance do reator tubular parabólico frente ao multi-lâmpadas, apontando o bom *design* do reator tubular parabólico;

6) A configuração do reator fotoquímico, em módulos, se mostrou bastante promissora para estudos maiores em escala piloto, visando aplicação industrial como plantas de tratamento de águas produzidas. Os estudos da área irradiada, do volume e da carga orgânica inicial possibilitam um diagnóstico para ampliação de escala do reator fotoquímico;

7) A presença de 1500 mg/L de NaCl (aproximadamente 900 mg/L de cloretos), concentração média encontrada nas águas produzidas do Rio Grande do Norte, não apresentou redução significante na eficiência de degradação do fenol pelo processo foto-Fenton;

8) Em termos de degradação da matéria orgânica foi mostrado que o tratamento da água produzida pelo processo foto-Fenton apresentou resultados bastante satisfatórios, em certas condições experimentais, chegando a reduzir à, praticamente, zero a carga orgânica inicial.

Comentários adicionais para trabalhos futuros:

Para reduzir os custos energéticos com as lâmpadas, é imprescindível fazer um estudo de otimização da intensidade de radiação a ser empregada.

Embora a redução da carga orgânica indicar que os poluentes orgânicos estão sendo degradados, estudos mais aprofundados dos produtos finais obtidos, como testes de toxicidade e uma análise mais detalhada dos compostos remanescentes, são necessários para determinar a real eficácia do tratamento. Apesar de alguns contaminantes estarem presentes em quantidade relativa e aparentemente pequenas, quando se leva em consideração a enorme quantidade de efluente de água produzida que é descarta por dia (que chega a 100.000 m^3/dia ou 10.000.000 L/dia somente por uma única unidade de tratamento), uma concentração da ordem de µg torna-se toneladas ao longo dos anos em termos acumulativos;

Do ponto de vista de aplicação, outros dois fatores são importantes para se levar em consideração: o consumo de reagente e o tempo de tratamento. É imprescindível buscar

sempre a redução da quantidade de reagentes a ser utilizado, visando reduzir os custos com os mesmos, e também atingir o objetivo (no caso, a redução da carga orgânica aos níveis pretendidos) da forma mais rápida, ou seja, mais eficiente.

É importante também estudar a degradação individual dos compostos orgânicos encontrados na água produzida e analisar também a presença de outras substâncias presentes na água produzida a fim de conhecer a influência de cada um no sistema. Com o conhecimento destes interferes, é possível criar soluções para otimizar o uso do processo foto-Fenton como um processo de tratamento final das águas produzidas, com a degradação dos poluentes orgânicos que ainda se encontram nestas águas mesmo após os tratamentos convencionais.

Referências bibliográficas

7. Referência bibliográfica

AGUSTINA, T. E., ANG, H. M., VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, p. 264–273, 2005.

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

ALFANO, O. M., BRANDI, R. J., CASSANO, A. E. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemical Engineering Journal*, v. 82, p. 209–218, 2001.

ALFANO, O. M., CABRERA, M. I., CASSANO, A. E. Photocatalytic reactions Iivolving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*, v. 172, p. 370–379, 1997.

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

AUGUGLIARO, V., LITTER, M., PALMISANO , L., SORIA, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. J*ournal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 7, p. 127–144, 2006.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria* - 3ª. ed. - Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2007.

BALANOSKY, E., HERRERA, F., LOPEZ, A., KIWI, J. Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance. *Water Research.*, v. 34 (2), p. 582–596, 2000.

BALLESTEROS MARTÍN, M. M. B., SÁNCHEZ PÉREZ, J. A., GARCÍA SÁNCHEZ, J. L., MONTES DE OCA, L., CASAS LÓPEZ, J.L., OLLER, I., MALATO RODRÍGUEZ, S. Degradation of alachlor and pyrimethanil by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 342–349, 2008.

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

BESSA, E., SANT'ANNA JR., G. L., DEZOTTI, M. Photocatalytic/H_2O_2 treatment of oil field produced waters. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 29, p. 125–134, 2001.

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

BHATKHANDE, D. S., PANGARKAR, V. G., BEENACKERS, A. A. C. M. Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scaleup. *Water Research*, v. 37, p. 1223–1230, 2003.

BLANCO, J., MALATO, S., FERNÁNDEZ, P., VIDAL, A., MORALES, A., TRINCADO, P. OLIVEIRA, J. C., MINERO, C. MUSCI, M., CASALLE, C., BRUNOTTE, M., TRATZKY, S., DISCHINGER, N., FUNKEN, K. H., SATTLER, C., VINCENT, M., COLLARES-PEREIRA, M., MENDES, J. F., RANGEL, C. M. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy*, v. 67, n. 4–6, p. 317–330, 1999.

BOCKELMANN, D., WEICHGREBE, D., GOSLICH, R., BAHNEMANN, D. Concentrating versus non-concentrating reactors for solar water detoxication. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 38, p. 441-251, 1995.

BOLTON, J. R., BIRCHER, K. G., TUMAS, W., TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. *Pure and Applied Chemistry*, v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001.

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

BOX, G. E. P., DRAPER, N. R., *Empirical Model Building and Response Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, NY, 1987.

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

BRAUN, A. M., JACOB, L., OLIVEROS, E., NASCIMENTO, C. A. O. Up-scaling photochemical reactions, in: D. Volman, G.S. Hammond, D.C. Neckers (Eds.). *Advances in Photochemistry*, v. 18, p. 235–313, 1993.

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

BRILLAS, E., CASADO, J. Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere*, v. 47, p. 241–248, 2002.

BRILLAS, E., MUR, E., SAULEDA, R., SÀNCHEZ, L., PERAL, J., DOMÈNECH, X., CASADO, J. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 16, p. 31–42, 1998.

CELIN, PANDIT, M., KAPOOR, J. C., SHARMA, R. K., Studies on photo-degradation of 2,4-dinitro toluene in aqueous phase. *Chemosphere*, n. 53, p. 63–69, 2003.

CHAMARRO, E., MARCO, A., ESPLUGAS, S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research 4*, v. 35, p. 1047-1051, 2001.

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

COELHO, A., CASTRO, A. V., DEZOTTI, M., SANT'ANNA JR., G. L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials B*, n. 137, p. 178–184, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução N° 393, de 08 de agosto de 2007.

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

CRITTENDEN, J. C., LIU, J., HAND, D. W., PERRAM, D. L. Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water. *Water Research*, v. 31, n. 3, p. 429-438, 1997b.

CURCÓ, D., MALATO, S., BLANCO, J., GIMÉNEZ, J. Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 44, p. 199-217, 1996.

DE LAAT, J., LE, G. T., LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by Fe(II)/H_2O_2 and Fe(III)/H_2O_2. *Chemosphere*, v. 55, p. 715–723, 2004.

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

DILLERT, R., CASSANO, A. E., GOSLICH, R., BAHNEMANN, D. Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment. *Catalysis Today*, v. 54, p. 267–282, 1999.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, *Capítulo 1*: *Procesos Avanzados De Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes*. Editado por Miguel A. Blesa (para CYTED), Argentina, 2001.

DURÁN, A., MONTEAGUDO, J.M., AMORES, E. Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, n. 80, p. 42–50, 2008.

DURELL, G., UTVIK, T. R., JOHNSEN, S., FROST, T., NEFF, J. Oil well produced water discharges to the North Sea. Part I: Comparison of deployed mussels (Mytilus edulis), semi-permeable membrane devices, and the DREAM model predictions to estimate the dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Marine Environmental Research*, n. 62, p. 194–223, 2006.

ECHER, M. P. S., MARTINS, F.R., PEREIRA, E. B. A importância dos dados de cobertura de nuvens e de sua variabilidade: Metodologias para aquisição de dados. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 3, p. 341-352, 2006.

EMILIO, C. A., JARDIM, W. F., LITTER, M. I., MANSILLA, H. D., EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT) Comparison with solar photo-Fenton treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, n. 151, p. 121–127, 2002.

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

FAUST, B. C., HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Enviroment*, v. 24A, n. 1, p. 79-89, 1990.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. Journal of Chemical Society, v. 65, p. 899-910, 1894.

FUJISHIMA, A., RAO, T. N., TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 1, p. 1–21, 2000.

FUJISHIMA, A., ZHANGA, X., TRYK, D. A. Heterogeneous photocatalysis: Fromwater photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 2664 – 2672, 2007.

GALLARD, H., DE LAAT, J., LEGUBE, B. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composes organiques par Fe(II)/H_2O_2, Mécanismes réactionnels et modélisation. *New Journal of Chemistry*, p. 263-268, 1998.

GALLARD, H., J. DE LAAT, J., LEGUBE, B. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions, *Water Research*, vol. 33, n.. 13, p. 2929-2936, 1999.

GALVÃO, S. A. O., MOTA, A. L. N., SILVA, D. N., MORAES, J. E. F., NASCIMENTO, C. A. O., CHIAVONE-FILHO, O. Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. *Science of The Total Environment*, v. 367, n. 1, p. 42-49, 2006.

GÁLVEZ, J. B, RODRÍGUEZ, S. M., PERAL, J., SÁNCHEZ, B., CARDONA, A. I., *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Capítulo 11: *Diseño de reactores para fotocatálisis: evaluación comparativa de las distintas opciones*. Editado por Miguel A. Blesa. Universidad Nacional de General San Martín. Digital Grafic, La Plata, Argentina, 2001.

GÁLVEZ, J. B. E RODRIGUEZ, S. M. Solar Detoxification Technology. Disponível em <http://www.unesco.org/science/wsp/publications/solar.htm>. [13/06/2001 2:13:19 PM]

GÁLVEZ, J. B., *Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones fotoquimicas de degradacion de contaminantes persistentes en água*. Editora CIEMAT, Espanha, 2003.

GARCÍA-MONTAÑO, J., PÉREZ-ESTRADA, L., OLLER, I., MALDONADO, M. I., TORRADES, F., PERAL, J. Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 195, p. 205–214, 2008.

GAROMA, T., GUROL, M. D., OSIBODU, O., THOTAKURA, L. Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process. *Chemosphere*, v. 73, p. 825–831, 2008.

GERNJAK, W., FUERHACKER, M., FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P., BLANCO, J., MALATO, S. Solar photo-Fenton treatment – Process parameters and process control. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 64, p. 121–130, 2006.

GERNJAK, W., KRUTZLER, T., GLASER, A., MALATO, S., CACERES, J., BAUER, R., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere*, n. 50, p. 71–78, 2003.

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

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

GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 553–597, 2004b.

GOSLICH, R., DILLERT, R., BAHNEMANN, D. Solar water treatment: principles and reactors. *Water Science and Technology*, n. 4, p. 137-148, 1997.

GUEDES, A. M. F. M., MADEIRA, L. M. P., BOAVENTURA, R. A. R., COSTA, C. A. V. Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. *Water Research*, v. 37 p. 3061–3069, 2003.

HABER, F., WEISS, J. J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc Royal Soc London*, Ser. A, n. 147, p. 332-345, 1934.

HOFFMANN, M. R., HUA, I., HÖCHEMER, R. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, n. 3, p. S163-S172, 1996

HU, Q., ZHANG, C., WANG, Z., CHEN, Y., MAO, K., ZHANG, X., XIONG, Y., ZHU, M. Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H_2O_2 and UV/TiO_2. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 795–803, 2008.

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

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

KONG, S., WATTS, R. J., CHOI, J. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v. 37, n. 8, pp. 1473-1482, 1998.

KOSITZI, M., POULIOS, I., MALATO, S., CACERES, J., CAMPOS, A. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water Research,* v. 38, p. 1147–1154, 2004.

KUNERT, R. *Processamento primário de petróleo*. Apresentação digital. Universidade Petrobrás, Escola de Ciência e Tecnologia do E&P, janeiro de 2007.

LEE, Y., LEE, C., YOON, J. High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by Fe^{3+}/H_2O_2 system. *Chemosphere,* n. 51, p. 963-971, 2003.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E. AND BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews,* v. 93, p. 671-698, 1993.

LIANG, J. , KOMAROV, S., HAYASHI, N., KASAI, E. Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of Fenton-like reagents. *Ultrasonics Sonochemistry*, n. 14, p. 201–207, 2007.

LIN, S. H., LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, v. 31, n. 8, p. 2050-2056, 1997.

LITTER, M. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *The Handbook of Environmental Chemistry*, v. 2, part M, p. 325–366, 2005.

LJUBAS, D. Solar photocatalysis - a possible step in drinking water treatment. *Energy*, v. 30, p. 1699–1710, 2005.

LÓPEZ, J. L., EINSCHLAG F. S. G., GONZÁLEZ, M. C., CAPPARELLI, A. L., OLIVEROS, E., HASHEM, T. M., BRAUN, A. M. Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 137, n. 2-3, p. 177-184, 2000.

LUCAS, M. S., DIAS, A. A., SAMPAIO, A., AMARAL, C., PERES, J. A. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water Research*, v. 41, p. 1103-1109, 2007.

LUNA, A. J. A. *Degradação fotoquímica do fenol, 2,4-diclorofenol e ácido 2,4-diclorofenoxiacético em meio de alta salinidade*. 2005. 160f. Tese de doutorado. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo.

LUNAR, L., SICILIA1, D., RUBIO, S., PÉREZ-BENDITO, D., NICKEL, U. Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metol oxidation. *Water Research*, v. 34, n. 6, p. 1791-1802, 2000.

LUND, H., R. NILSEN, O. SALOMATOVA, D. SKÅRE, E. RIISEM. The History Highlight of Solar Sells [sic] (Photovoltaic Cells). 2008. Norwegian University of Science and Technology. Disponível em: <http://org.ntnu.no/solarcells/pages/Chap.2.php>.

MACHULEK JR., A., MORAES, J. E. F., VAUTIER-GIONGO, C., SILVERIO, C. A., FRIEDRICH, L. C. F., NASCIMENTO, C. A. O., GONZALEZ, M. C., QUINA, F. H. Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process. *Environmental Science & Technology*, 41 (24), p. 8459–8463, 2007.

MACHULEK JÚNIOR, A. *Estudos mecanísticos da origem da inibição da reação foto-fenton por íons cloreto.* 2007. 105f. Tese de doutorado. Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

MALATO, S., BLANCO, J., CAMPOSA, A., CÁCERES, J., GUILLARD, C. HERRMANN, J. M., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 42, p. 349–357, 2003.

MALATO, S., BLANCO, J., MALDONADO, M. I., OLLER, I. Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 440–446, 2007.

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

MALATO, S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., MALDONADO, M. I., BLANCO, J., GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 2009. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.018

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

MARIANO, J. B. *Impactos ambientais do refino do petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

MATER, L., ROSA, E. V. C., BERTO, J., CORRÊA, A. X. R., SCHWINGEL, P. R., RADETSKI, C. M. A simple methodology to evaluate influence of H_2O_2 and Fe^{2+} concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum. *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, p. 379–386, 2007.

MCLOUGHLIN, O. A., KEHOE, S. C., MCGUIGAN, K. G., DUFFY, E. F., AL TOUATI, F., GERNJAK, W., ALBEROLA, I. O., RODRÍGUEZ, S. M., GILL, L. W. Solar disinfection of contaminated water: a comparison of three small-scale reactors. *Solar Energy*, v. 77, p. 657–664, 2004.

MINERO, C., PELIZZETTI, E., MALATO, S., BLANCO, J. Large solar plant photocatalytic water decontamination: effect of operational parameters. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 421 428, 1996.

MOMANI, F. A. A., SHAWAQFEH, A. T., SHAWAQFEH, M. S. Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide. *Solar Energy*, v. 81, n. 10, p. 1213-1218, 2007.

MORAES, J. E. F. *Aplicação do processo foto-fenton na degradação de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos*. 2003. 139f. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo.

MORAES, J. E. F., QUINA, F., NASCIMENTO, C. A. O., SILVA, D. N., CHIAVONE-FILHO, O. Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process. *Environmental Science & Technology*, v. 38, p. 1183-1187, 2004.

MOTA, A. L. N. *Tratamento de Águas Produzidas em Campos de Petróleo Através da Degradação Fotoquímica do Óleo Utilizando um Reator Solar*. 2003. 80f. Monografia. Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MOTA, A. L. N. *Desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria do petróleo*. 2005. 99f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MOTA, A. L. N. M., MURANAKA, C. T., MORAES, J. E. F., NASCIMENTO, C. A. O., CHIAVONE-FILHO, O. Estudo do tratamento de efluentes de indústrias petroquímicas, contendo compostos fenólicos, pelo processo foto-Fenton. *Petro & Química*, n. 278, 2005.

NADTOCHENKO, V., KIWI, J. Photo induced mineralization of xylidine by the Fenton reagent. 2. Implications of the precursors formed in the dark. *Environmental Science & Technology*, v. 32, n. 21, p. 3282–3285, 1998.

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

NEUMANN, M. G., QUINA, F. H. A fotoquímica no Brasil. *Química Nova*, v. 25, s.. 1, p. 34-38, 2002.

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

OPPENLÄNDER, T., *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley, 1ª edição, 2003.

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

OTURAN, M. A., BRILLAS, E. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 25, p. 1-18, 2007.

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

PÉREZ-MOYA, M., GRAELLS, M., DEL VALLE, L. J., CENTELLES, E., MANSILLA, H. D. Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring. *Catalysis Today*, v. 124, p. 163–171, 2007.

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

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, v. 26, p. 944-951, 1992.

PIGNATELLO, J. J., OLIVEROS, E., MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, n. 36, p. 1-84, 2006.

PORTELA, R., SUÁREZ, S., RASMUSSEN, S. B., ARCONADA, N., CASTRO, Y. , DURÁN, A., ÁVILA, P., CORONADO, J. M., SÁNCHEZ, B. Photocatalytic-based strategies for H_2S elimination. Catalysis Today, 2010. *In press*.

PRUDEN, A. L., OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, v. 82, n. 2, p. 404–417, 1983.

QUINA, F. H.; NASCIMENTO, C. A. O.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; LOPEZ-GEJO, J. *Degradación Fotoquímica de Compuestos Orgánicos de Origen Industrial*. In: N. Nudelman. (Org.). Química Sustentable. Santa Fe, Argentina: Universidad Nacional del Litoral, p. 205-220, 2004.

RAMALHO, J.B.V.S. *Curso básico de processamento de petróleo: tratamento de água oleosa*, RPSE/DIROL/SEPET, Rio de Janeiro, 1992.

RIVAS, F. J., BELTRÁN, F., CARVALHO, F., ACEDO, B., GIMENO, B. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 116, p. 95–102, 2004.

RIVAS, F. J., KOLACZKOWSKI, S. T., BELTRÁN, F. J.,. MCLURGH, D. B. Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism. *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 14, p. 2575-2586, 1998.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos* – 2ª edição – Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

RODRÍGUEZ, M., MALATO, S., PULGARIN, C., CONTRERAS, S. Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic. *Solar Energy*, v. 79, p. 360–368, 2005.

RODRÍGUEZ, S. M., GÁLVEZ, J. B., RUBIO, M. I. M., IBÁÑEZ, P. F., PADILLA, D. A., PEREIRA, M. C., MENDES, J. F., OLIVEIRA, J. C. Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar Energy*, v. 77, p. 513–524, 2004.

RODRÍGUEZ, S. M., RICHTER, C., GÁLVEZ, J. B., VINCENT, M. Photocatalytic degradation of industrial residual waters. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 401-410, 1996.

ROHATGI–MUKHERJEE, K.K. *Fundamentals of photochemistry* (revised edition). Wiley Eastern Limited, New Delhi, E.U.A, 1986.

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*, v. 66, n. 2, p. 169–182, 1999.

SAFARZADEH-AMIRI, A., BOLTON, J. R., CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research*, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.

SAIEN, J., NEJATI, H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 491–495, 2007.

SALAH, N. H., BOUHELASSA, M., BEKKOUCHE, S., BOULTIF, A. Study of photocatalytic degradation of phenol. *Desalination*, v. 166, p. 347-354, 2004.

SALTMIRAS, D. A., LEMLEY, A. T. Atrazine degradation by anodic Fenton treatment. *Water Research*, v. 36, p. 5113–5119, 2002.

SANTOS, M. R. G., GOULART, M. O. F., TONHOLO, J., ZANTA, C. L. P. S. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. *Chemosphere*, v. 64, p. 393–399, 2006.

SCHLÜTER, H. E. P., Caracterização e amostragem da água produzida do campo de fazenda belém, bacia potiguar, em níveis de potabilidade. 2007. 159f. Dissertação de mestrado. pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SERPONE, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 104, p. 1-12, 1997.

SICHEL, C., BLANCO, J., MALATO, S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. Effects of experimental conditions on *E. coli* survival during solar photocatalytic water disinfection. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 189, p. 239–246, 2007.

SILVA, D. do N. *Degradação Fotoquímica de Hidrocarbonetos da Gasolina em Efluentes Aquosos*. 2002. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

STAT SOFT, INC. *Statistica (data analysis software system)*, Version 7.0. USA, 2004. www.statsoft.com.

STEPNOWSKI, P., SIEDLECKA, E. M. , BEHREND, P., JASTORFF, B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water Research*, v. 36, p. 2167–2172, 2002.

STINE, W. B. STINE, GEYER, M. Power From The Sun, 2001. Disponível em <http://www.powerfromthesun.net/book.htm>. Acessado em 20 de agosto de 2009.

STRAEHELIN, S., HOIGNÉ, J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science & Technology*, v. 19, p. 1209–1212, 1985.

SUN, Y., ZHANG, Y., QUAN, X. Treatment of petroleum refinery wastewater by microwave-assisted catalytic wet air oxidation under low temperature and low pressure. *Separation and Purification Technology*, v. 62, p. 565–570, 2008.

SÝKORA, J., PADO, M., TATARKO, M., IZAKOVIC, M. Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.110, p.167-175, 1997.

TANG, W. Z., CHEN, R. Z. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H_2O_2/Iron powder system. *Chemosphere*, v. 32, n. 5, p. 947-958, 1996.

TANG, W. Z., *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes*. CRC Press, E.U.A, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 126, p. 86–90, 2005.

VALENTE, J. P. S., ARAÚJO, A. B., BOZANO, D. F., PADILHA, P. M., FLORENTINO, A. O. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO_2/TiO_2 obtido via sol-gel: fotocatálise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. *Eclética*, v. 30, n. 4, 2005.

WALLING, C., WEIL, T. The ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in perchloric acid solution. *International Journal of Chemical Kinetcs*, v. VI, p. 507-516, 1974.

WANG, A., QU, J., LIU, H., RU, J. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 84, p. 393–399, 2008.

WANG, S. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments*, v. 76, n. 3, p. 714-720, 2008.

WANG, S., SHIRAISHI, F., NAKANO, K. A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 87, p. 261–271, 2002.

WATTS, R. J., DILLY, S. E. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, v. 51, p. 209-224, 1996.

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 reactions. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 76, p. 73–89, 2000.

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

XU, M., WANG, Q., HAO, Y. Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 1-2, p. 103-109, 2007.

YAVUZ, Y., KOPARAL, A. S. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 136, p. 296–302, 2006.

ZAZO, J. A., CASAS, J. A., MOHEDANO, A. F., GILARRANZ, M. A., RODRIGUEZ, J. J. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton`s reagent. Environmental Science & Technology, n. 39, p. 9295-9302, 2005.

ZERVA, C., PESCHOS, Z., POULOPOULOS, S. G., PHILIPPOPOULOS, C. J. Treatment of industrial oily wastewaters by wet oxidation. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 97, p. 257–265, 2003.

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