

CÍNTHIA TIEMI MURANAKA

TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO FENOL ATRAVÉS
DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

São Paulo

2006

CÍNTHIA TIEMI MURANAKA

TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO FENOL ATRAVÉS
DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Cláudio A. O. do Nascimento

São Paulo

2006

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, presto meus agradecimentos aos meus familiares e aos meus amigos, pelo incentivo à concretização deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento e ao meu co-orientador: Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes.

Ao aluno pós-graduando André Luis Novais Mota e seu orientador Osvaldo Chiavone-Filho do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Ao meu ex-orientador de iniciação científica Luiz Alberto Jermolovicius do Instituto Mauá de Tecnologia, pelo incentivo e pelo apoio à realização do mestrado.

Às técnicas e a todos os meus companheiros de laboratório de fotoquímica do Departamento de Engenharia Química da USP.

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

SUMÁRIO

ABSTRACT	ii
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Processos Oxidativos Avançados (POAs)	3
2.1.1. Processos Oxidativos Heterogêneos	5
2.1.2. Processos Oxidativos Homogêneos	6
2.2. Processo Foto-Fenton	7
2.2.1. Processo Foto-Fenton Aplicado na Degradação do Fenol	9
2.3. Reatores Fotoquímicos	10
3. DEGRADAÇÃO DO FENOL – TESTES PRELIMINARES	12
3.1. Materiais e Métodos	12
3.1.1. Reagentes e Materiais	12
3.1.2. Métodos de Análise	12
3.1.3. Reator Multilâmpada	13
3.1.4. Procedimento Experimental	14
3.2. Efeito do Tipo de Processo de Degradação	16
3.2.1. Resultados e Discussões	16
3.2.2. Distribuição Típica de Produtos de Degradação de Fenol pelo Processo Foto-Fenton	18
3.2.3. Conclusões	22
3.3. Efeito da Intensidade de Radiação Ultravioleta (UV)	23
3.3.1. Resultados e Discussões	24
3.3.2. Conclusões	28
3.4. Efeito da Distribuição Geométrica das Lâmpadas	29
3.4.1. Resultados e Discussões	30
3.4.2. Conclusões	32
3.5. Efeito do Modo de Adição do Peróxido de Hidrogênio	32
3.5.1. Procedimento Experimental	33
3.5.2. Resultados e Discussões	34
3.5.3. Conclusões	36
3.6. Efeito da Concentração de Fe ²⁺	36
3.6.1. Procedimento Experimental	37

3.6.2. Resultados e Discussões	37
3.6.3. Conclusões.....	38
4. DEGRADAÇÃO DE FENOL COM REAÇÃO FOTO-FENTON – ESTUDOS EXPERIMENTAIS	40
4.1. Experimentos com Efluentes com 100 mgC. L ⁻¹ de Fenol.....	43
4.1.1. Procedimento Experimental	44
4.1.2. Resultados e Discussões	45
4.1.2.1. Efeito da Concentração de Fe ²⁺	47
4.1.2.2. Efeito da Quantidade Adicionada de H ₂ O ₂	48
4.1.2.3. Superfície de Resposta.....	50
4.2. Experimentos com Efluentes com 500 mgC. L ⁻¹ de Fenol.....	58
4.2.1. Testes Preliminares para a Determinação do Intervalo da Variável Concentração de Fe ²⁺ para o Planejamento Experimental da Degradação de 500 mgC.L ⁻¹ de Fenol	59
4.2.2. Procedimento Experimental	59
4.2.3. Resultados e Discussões para Ensaios com Concentração Inicial de Fenol = 500 mgC.L ⁻¹	60
4.2.4. Ensaios do Planejamento Experimental para 500 mgC.L ⁻¹ de Fenol	62
4.2.5. Procedimento Experimental	63
4.2.6. Resultados e Discussões para Ensaios com Concentração Inicial de Fenol = 500 mgC.L ⁻¹	64
4.2.6.1. Efeito da Concentração de Fe ²⁺	66
4.2.6.2. Efeito da Quantidade Adicionada de H ₂ O ₂	67
4.2.6.3. Superfície de Resposta.....	68
4.2.6.4. Análise dos Ensaios do Planejamento de 500 mgC.L ⁻¹ de fenol.....	73
5. REDES NEURAS ARTIFICIAIS.....	78
5.1. Modelagem do Processo de Degradação de Fenol	81
5.1.1. Resultados e Discussões	81
6. CONCLUSÕES.....	86
APÊNDICE A.....	88
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

RESUMO

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido largamente empregados para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos altamente tóxicos, que por sua vez, são dificilmente degradados pelos sistemas de tratamento biológico convencional. Além disso, os tratamentos físico-químicos, como filtração, adsorção e floculação, não destroem o composto tóxico, e sim, apenas transferem-no para outra fase, causando um subsequente problema de descarte. A principal barreira para a aplicação do POA em escala industrial é o alto custo relacionado à utilização da radiação ultravioleta (UV). Desta maneira, torna-se interessante desenvolver um reator com uma fonte artificial de radiação UV de custo reduzido.

Neste trabalho, foi projetado um reator tubular fotoquímico de aço inox 304 que apresenta um conjunto de 12 lâmpadas fluorescentes como fonte de radiação UV (40W/lâmpada), posicionadas verticalmente na superfície interna do mesmo. O processo estudado foi o processo foto-Fenton, que consiste em uma combinação de íons ferrosos, peróxido de hidrogênio e radiação UV, aplicado na degradação de um efluente aquoso contendo fenol como poluente modelo ($100\text{--}500\text{ mgC.L}^{-1}$). Os resultados experimentais indicaram que a taxa de degradação aumenta com a radiação UV, até atingir a saturação de fótons da luz UV. Com o objetivo de verificar a influência das variáveis de processo, foi realizado um planejamento experimental, no qual possibilitou-se obter um modelo para o processo e a respectiva superfície de resposta. Neste processo foi utilizada uma combinação de Fe^{2+} ($0,27\text{--}30\text{ mM}$), H_2O_2 ($0,2\text{--}6\text{ moles}$) e radiação UV, chegando-se a uma mineralização de 82% para 100 mgC.L^{-1} de fenol e 81% para 500 mgC.L^{-1} de fenol. Devido à complexidade apresentada pelo processo foto-Fenton, foi aplicado outro tipo de modelagem matemática, baseado na técnica de redes neurais artificiais (RNA), chegando-se a um coeficiente de determinação de 99% entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo.

ABSTRACT

Advanced Oxidation Processes (AOPs) have been largely used for the treatment of wastewaters containing highly toxic organic compounds, which are hardly degraded by the conventional biological systems. Besides, the physical-chemical treatments, such as filtration, adsorption and flocculation, do not destroy the target compounds, which are simply transferred to another phase, causing a subsequent problem of disposal. The main barrier for the application of the POA in industrial scale is the high cost related to the use of ultraviolet radiation (UV) sources. Therefore, it has been proposed a development of a reduced cost reactor with an artificial source of UV radiation.

In the present work, a tubular photochemical reactor was developed, which is made in stainless steel and presents a row of 12 fluorescent lamps as the UV radiation source (40W/lamp), attached vertically onto the inner surface of the reactor. It has been studied the photo-Fenton process, that consists in a combination of ferrous ions, hydrogen peroxide and UV radiation, applied in the degradation of an aqueous solution containing phenol as pollutant model (100–500 mgC.L⁻¹). The experimental results indicated that the degradation rate increases as the UV irradiance increases. In order to verify the influence of the process variables in phenol degradation, an experimental design was carried out by the response surface method and the corresponding polynomial model was determined. In this process, it was used a combination of Fe²⁺ (0,27–30 mM), H₂O₂ (0,2–6 moles) and UV radiation. The mineralisation efficiency was 82% for phenol 100 mgC.L⁻¹ and 81% for phenol 500 mgC.L⁻¹. Due to the complexity presented by the photo-Fenton process, another type of mathematical modelling was applied, based on the artificial neural network (ANN), obtaining 99% of coefficient of determination between the experimental values and the values calculated by the model.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Condições operacionais dos processos foto-Fenton, Fenton, UV/H ₂ O ₂ e fotólise para a degradação do fenol.....	16
Tabela 3.2. Resultados de COT dos processos de degradação do fenol.....	17
Tabela 3.3. Valores das concentrações de fenol, catecol e hidroquinona e do TOC.....	21
Tabela 3.4. Valores normalizados das concentrações de fenol, catecol e hidroquinona e do TOC.....	21
Tabela 3.5. Resultados da degradação do fenol pelo processo foto-Fenton, variando a potência de radiação UV	24
Tabela 3.6. Resultados da degradação do fenol em relação à distribuição geométrica de 3 lâmpadas/120 W (conforme Figura 3.13) e de 6 lâmpadas/240 W (conforme Figura 3.14).....	30
Tabela 3.7. Resultados da degradação do fenol pelo processo foto-Fenton, em relação a 3 processos de adição do H ₂ O ₂	34
Tabela 3.8. Resultados da degradação do fenol, via processo foto-Fenton com diferentes concentrações de Fe ²⁺	37
Tabela 4.1. Planejamento experimental tipo “estrela” para duas variáveis.....	44
Tabela 4.2. Resultados dos ensaios conforme as condições mostradas na Tabela 4.1 ([Fenol] = 100 mgC.L ⁻¹).....	46
Tabela 4.3. Valores do fator resposta (y) da degradação do composto orgânico dos 11 ensaios do planejamento experimental ([Fenol] = 100 mgC.L ⁻¹).....	47
Tabela 4.4. Comparação entre os valores de y (% de remoção do material orgânico no efluente) obtidos experimentalmente e pelo modelo polinomial ([Fenol] = 100 mgC.L ⁻¹)	54
Tabela 4.5. Comparação entre os valores de de y (% de remoção do material orgânico no efluente) obtidos experimentalmente e pelo modelo polinomial, retirando-se os ensaios 8 e 11 do planejamento experimental ([Fenol] = 100 mgC.L ⁻¹)	56
Tabela 4.6. Condições experimentais dos ensaios preliminares da degradação de fenol à concentração inicial de 500 mgC.L ⁻¹	59
Tabela 4.7. Resultados dos 5 ensaios preliminares para a degradação de 500 mgC.L ⁻¹	61
Tabela 4.8. Condições experimentais de acordo com o planejamento experimental tipo “estrela” para as variáveis: concentração de Fe ²⁺ e quantidade de H ₂ O ₂ ([Fenol] = 500 mgC.L ⁻¹).....	63
Tabela 4.9. Resultados de COT _{corr.} para os 11 ensaios do planejamento experimental ([Fenol] = 500 mgC.L ⁻¹).....	64
Tabela 4.10. Valores do fator resposta (y) da degradação do composto orgânico dos 11 ensaios do planejamento experimental ([Fenol] = 500 mgC.L ⁻¹).....	66

Tabela 4.11. Comparação entre os valores de y (% de degradação do material orgânico) obtidos experimentalmente e pelo modelo polinomial ($[Fenol] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$)	70
Tabela 4.12. Comparação entre os valores de y (% de remoção do material orgânico no efluente) obtidos experimentalmente e pelo modelo polinomial, retirando-se o ensaio 8 do planejamento experimental ($[Fenol] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$)	72
Tabela 4.13. Resultados de COT das amostras de 5 minutos de reação	74
Tabela 5.1. Comparação entre os valores de y (% de remoção do material orgânico no efluente) obtidos dos resultados experimentais, pelo modelo polinomial e pela RNA ($[Fenol] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$)	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. (a) Foto do reator multilâmpada e (b) esquema de montagem do reator	13
Figura 3.2. Foto das 12 lâmpadas fluorescentes fixadas na parede interna do reator	14
Figura 3.3. Esquema da montagem do reator fotoquímico	14
Figura 3.4. Comparação dos tipos de processo de degradação do fenol ($[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC. L}^{-1}$)	18
Figura 3.5. Mecanismo de degradação do fenol	19
Figura 3.6. Análise do fenol e dos principais subprodutos decorrentes da degradação, pelo método de HPLC	22
Figura 3.7. Configuração das lâmpadas acionadas no reator para cada potência	23
Figura 3.8. Análise do efeito da intensidade de radiação da luz UV na degradação do fenol via processo foto-Fenton ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$ e $[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC/L}$)	25
Figura 3.9. Diagrama do percentual de degradação para o tempo reacional de 60 minutos pela potência de radiação (em Watt) nas condições operacionais: $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$ e $[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$	26
Figura 3.10. Curva espectral da lâmpada fluorescente de luz negra SYLVANIA	27
Figura 3.11. Transmitância do borossilicato	27
Figura 3.12. Comportamento da formação de Fe^{2+} durante a reação actinométrica	28
Figura 3.13. Distribuição geométrica de 3 lâmpadas acionadas: (a) lâmpadas em configuração assimétrica e (b) lâmpadas em configuração simétrica, onde ○: lâmpada acionada e ●: lâmpada apagada	29
Figura 3.14. Distribuição geométrica de 6 lâmpadas acionadas: (a) lâmpadas em configuração assimétrica e (b) lâmpadas em configuração simétrica, onde ○: lâmpada acionada e ●: lâmpada apagada	30
Figura 3.15. Comparação do efeito sobre a degradação do fenol, em relação ao posicionamento de 3 lâmpadas, via processo foto-Fenton ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; quantidade de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$ e $[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC/L}$): ▲ lâmpadas em configuração tipo (a) e ● lâmpadas em configuração tipo (b), conforme as configurações de lâmpadas mostradas acima	31
Figura 3.16. Comparação do efeito sobre a degradação do fenol, em relação ao posicionamento de 6 lâmpadas, via processo foto-Fenton ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; quantidade de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$ e $[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC/L}$): ▲ lâmpadas em configuração tipo (a) e ● lâmpadas em configuração tipo (b), conforme as configurações de lâmpadas mostradas acima	32
Figura 3.17. Análise do efeito da forma de adição do H_2O_2 na degradação do fenol via processo foto-Fenton ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; quantidade de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$ e $[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC/L}$): ● Adição do H_2O_2 em 4 partes; ▲ Adição completa do H_2O_2 no início da reação e □ Adição contínua do H_2O_2 por uma bomba peristáltica	35

Figura 3.18. Análise do efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação do fenol via processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$; $[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$; 480 W): ● 1 mM de Fe^{2+} ; ▲ 3 mM de Fe^{2+}	38
Figura 4.1. Planejamento em estrela para duas variáveis codificadas	41
Figura 4.2. Comportamento do COT com o tempo de reação para os 11 ensaios realizados ($[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$).....	46
Figura 4.3. Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação de 100 mgC.L^{-1} de fenol.....	48
Figura 4.4. Efeito da quantidade de H_2O_2 na degradação de 100 mgC.L^{-1} de fenol.....	49
Figura 4.5. Superfície de resposta da porcentagem de remoção do COT em função dos níveis codificados da concentração de Fe^{2+} e da quantidade de H_2O_2 ($[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$).....	52
Figura 4.6. Vista superior da superfície de resposta, mostrando as curvas de níveis (a remoção percentual do COT aumenta da região azul para a região vermelha)	53
Figura 4.7. Superfície de resposta da remoção percentual do COT em função dos níveis codificados da concentração de Fe^{2+} e da quantidade de H_2O_2 ($[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$), excluindo os ensaios 8 e 11 do planejamento experimental.....	55
Figura 4.8. Análise dos efeitos das variáveis x_1 e x_2 e de suas interações ($[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$).....	57
Figura 4.9. Perfil de degradação dos 5 ensaios preliminares para a determinação do domínio da variável concentração de Fe^{2+} para o planejamento experimental de degradação do fenol via processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 = 3,5 \text{ moles}$; $[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$; 480 W)	61
Figura 4.10. Comportamento do COT com o tempo de reação para os 11 ensaios do planejamento em “estrela” ($[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$)	65
Figura 4.11. Efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação de 500 mgC.L^{-1} de fenol.....	67
Figura 4.12. Efeito da quantidade de H_2O_2 na degradação de 500 mgC.L^{-1} de fenol.....	68
Figura 4.13. Superfície de resposta da remoção percentual do COT em função dos níveis codificados da concentração de Fe^{2+} e da quantidade de H_2O_2 ($[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$).....	69
Figura 4.14. Vista superior da superfície de resposta, mostrando as curvas de níveis (a remoção percentual do COT aumenta da região azul para a região vermelha)	70
Figura 4.15. Superfície de resposta da remoção percentual do COT em função dos níveis codificados da concentração de Fe^{2+} e da quantidade de H_2O_2 ($[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$), excluindo o ensaio 8 do planejamento experimental.....	71
Figura 4.16. Análise dos efeitos das variáveis x_1 e x_2 e de suas interações ($[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$).....	72
Figura 4.17. Perfis de degradação dos ensaios 2, 4, 9 e 11 do planejamento experimental ($[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$)	73
Figura 4.18. Repetição do ensaio 11 do planejamento experimental ($[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$).....	74
Figura 4.19. Vials contendo as amostras do ensaio 11	75

Figura 4.20. Esquema do processo de filtração em 5 minutos de reação, seguido de tratamento da solução filtrada por processo fotoquímico	77
Figura 5.1. Rede feedforward de três camadas	79
Figura 5.2. Representação da rede neural do processo de degradação de 100 mgC.L ⁻¹ , com as variáveis de entrada e de saída	81
Figura 5.3. Gráfico do COT _{calc.} versus COT _{exp.} ([Fenol] ₀ = 100 mgC.L ⁻¹).....	82
Figura 5.4. Histograma do Erro ([Fenol] ₀ = 100 mgC.L ⁻¹).....	82
Figura 5.5. Distribuição do Erro ([Fenol] ₀ = 100 mgC.L ⁻¹).....	82
Figura 5.6. Superfície de resposta dos dados calculados pelo modelo da rede neural artificial ([Fenol] ₀ = 100 mgC.L ⁻¹).....	83
Figura 5.7. Simulação do modelo de RNA para a observação do efeito de Fe ²⁺	84
Figura 5.8. Simulação do modelo de RNA para a observação do efeito de H ₂ O ₂	84

LISTA DE SÍMBOLOS

β	Vetor dos parâmetros do modelo
b	bias
b_{ij}	Parâmetros do modelo polinomial quadrático
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
COT	Teor de carbono orgânico total (mgC.L^{-1})
COT_{CALC}	COT calculado pelo modelo de redes neurais artificiais (mgC.L^{-1})
$\text{COT}_{\text{corr.}}$	COT corrigido com relação à diluição da amostra (mgC.L^{-1})
COT_{EXP}	COT medido experimentalmente (mgC.L^{-1})
COT_t	COT em um tempo “t” de reação (mgC.L^{-1})
COT_0	Teor de carbono orgânico total no início da reação (mgC.L^{-1})
DQO	Demanda química de oxigênio
E^0	Potencial de oxidação
$h\nu$	Radiação
k	Constante de velocidade de reação química

LS	Learning set
η	Vetor dos valores esperados para a resposta
n	Número de ensaios do planejamento experimental
p	Número de parâmetros do modelo polinomial
POA	Processo oxidativo avançado
RNA	Rede neural artificial
TS	Test set
UV	Radiação ultravioleta
X	Matriz das variáveis independentes
X'	Matriz transposta de X
x_1	Fator codificado da variável concentração de Fe^{2+}
x_2	Fator codificado da variável quantidade de H_2O_2
y	Fator resposta (% de remoção do COT)
X_i	Sinais de entrada da rede neural artificial
$W_{i,j}$	Pesos das variáveis de entrada da rede neural artificial

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos disponíveis mais abundantes na natureza e é essencial para a vida dos animais e das plantas. No entanto, a industrialização e a crescente urbanização aumentam permanentemente a poluição dos corpos d'água (Rajkumar e Palanivelu, 2004).

Em todos os processos industriais é necessário considerar o fim da linha, ou seja, o descarte final de efluentes, obedecendo à conformidade com a legislação ambiental e não provocando danos ao meio ambiente.

Com isto, os controles de qualidade da água estão se tornando exigentes nas últimas décadas devido a uma maior preocupação social com o meio ambiente. Um campo muito interessante de preocupação é o que fazer com efluentes que contêm compostos orgânicos solúveis que, ou são tóxicos, ou não são biodegradáveis. (Chamarro et al., 2001).

Os objetivos deste trabalho consistem em analisar um processo oxidativo avançado eficiente na degradação de poluentes orgânicos, desenvolver um reator para o processamento da degradação e modelar o processo de degradação. Neste contexto, o presente trabalho sugere uma alternativa de tratamento de efluentes contendo fenol. O processo aplicado para o estudo da degradação do poluente orgânico foi o processo foto-Fenton, que é conhecido como um Processo Oxidativo Avançado (POA) muito eficiente para tratamento de efluentes industriais.

Neste trabalho, foi projetado um reator fotoquímico que utiliza como fonte de radiação ultravioleta lâmpadas fluorescentes de luz negra. Elas emitem luz em uma faixa de comprimento de onda (300 - 400 nm) adequada para formar radicais hidroxila, que são os responsáveis pela degradação do poluente orgânico. Foram estudados os efeitos da concentração inicial dos íons ferrosos e da quantidade adicionada de peróxido de hidrogênio (os reagentes de Fenton), na degradação de um efluente contendo fenol. As condições experimentais seguiram um planejamento experimental fatorial 2^2 ampliado (*Central Composite Design*). Os principais subprodutos decorrentes da degradação do poluente foram analisados por meio de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC). Actinometria de ferrioxalato foi empregado para determinar o fluxo de fótons incidentes no sistema em estudo. Foram

realizadas modelagens do processo fotoquímico estudado, por meio da técnica de superfície de resposta e de rede neural artificial.

Uma revisão bibliográfica sobre os processos oxidativos avançados é apresentada no capítulo 2. O capítulo 3 apresenta testes preliminares com relação à degradação do fenol e uma descrição do reator fotoquímico desenvolvido. Os estudos experimentais de degradação de fenol pelo processo foto-Fenton e a modelagem via superfície de resposta são mostrados no capítulo 4. O capítulo 5 apresenta a modelagem do processo de degradação do fenol pelo método das redes neurais artificiais. As conclusões do trabalho são mostradas no capítulo 6.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente a produção mundial e o uso de compostos químicos têm aumentado significativamente, e em muitos casos, esses compostos não são biodegradáveis. Assim sendo, a maior preocupação incide no tratamento de efluentes antes de serem lançados ao meio ambiente.

Neste contexto, foram realizadas várias pesquisas sobre degradação de poluentes existentes em efluentes, tornando-se disponíveis muitas tecnologias para o tratamento de efluentes.

Uma das alternativas para o tratamento desses compostos seria o tratamento físico-químico, podendo-se citar a filtração, a adsorção e a floculação, porém esses tratamentos apenas removem os poluentes das águas residuárias, transferindo-os para uma outra fase mais concentrada, podendo provocar um futuro problema de disposição destes resíduos.

Recentemente, buscaram-se métodos para a oxidação completa de componentes orgânicos, resultando em produtos não perigosos, CO_2 e H_2O . Das tecnologias de oxidação disponíveis, são muito utilizados o Processo Oxidativo Avançado (POA), que é considerado uma promissora alternativa tecnológica na mineralização de substâncias orgânicas (Rodríguez et al., 2002).

2.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os processos oxidativos avançados são definidos, de uma forma geral, como os processos de oxidação em fase aquosa que se baseiam principalmente no uso de radicais hidroxila na oxidação do composto orgânico.

Os POAs mais conhecidos utilizam o ozônio (O_3), radiação ultravioleta (UV), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), reagentes de Fenton (Fe^{2+} e H_2O_2) e fotocatalise que utiliza dióxido de titânio (TiO_2) combinado com a luz UV e oxigênio (Esplugas et al., 2002).

De acordo com Azbar et al. (2004), os processos oxidativos avançados possuem princípios comuns em termos da participação dos radicais hidroxila no mecanismo de reação. Nestes processos as espécies ativas responsáveis pela destruição dos contaminantes, na maioria dos casos, acredita-se ser o radical hidroxila

(•OH). Os radicais hidroxila (•OH) possuem um potencial de oxidação de 2,8 V, superior ao de outras espécies oxidantes, tais como O_3 ($E^0 = 2,1$ V), H_2O_2 ($E^0 = 1,8$ V) e Cl_2 ($E^0 = 1,6$ V), sendo capaz de mineralizar uma grande faixa de compostos orgânicos em efluentes (Alnaizy e Akgerman, 2000). Neste processo, o mecanismo da degradação do fenol sugere que os radicais hidroxila oxidam o fenol e convertem-no em catecol e hidroquinona que, por sua vez, podem ser degradados a ácidos alifáticos, e finalmente a CO_2 (Azbar et al., 2004; Araña et al., 2001; Matthews e McEvoy, 1992).

Sanz et al. (2002) e Dezotti (apostila sobre Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos) citaram algumas vantagens em se empregar os processos oxidativos avançados:

- alta capacidade para a mineralização total de poluentes orgânicos e para a oxidação total de compostos inorgânicos a dióxido e a íons;
- reatividade com quase todos os compostos orgânicos. Essa é uma característica interessante que torna desvantajosa a utilização do tratamento biológico ou dos processos químicos convencionais no tratamento de certos poluentes;
- decomposição dos reagentes usados como oxidantes em produtos menos ofensivos ao meio ambiente;
- podem ser combinados com outros processos, como o biológico por exemplo, diminuindo o custo total do tratamento;
- não há transferência de fase do poluente;
- podem ser realizados à pressão e temperatura ambiente;
- requer pouca manutenção e exigências operacionais.

Segundo Gernjak et al. (2003), a maior desvantagem dessas tecnologias de degradação é determinada pela limitação econômica, especialmente devido ao alto custo do agente oxidante e da fonte de radiação UV (custo de manutenção e consumo de energia elétrica).

Os POAs são diferenciados pela forma de geração dos radicais hidroxila, sendo classificados em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos.

2.1.1. Processos Oxidativos Heterogêneos

Os processos oxidativos avançados homogêneos envolvem mais de uma fase para a geração de radicais hidroxila. Os principais processos oxidativos avançados heterogêneos são:

(a) fotocatalise por semicondutores, processo heterogêneo do tipo sólido-líquido, são usados para eliminar poluentes orgânicos da água. Os processos fotocatalíticos por semicondutores são baseados no uso combinado da luz UV e semicondutores fotocatalíticos como dióxido de titânio (TiO₂) ou óxido de zinco (ZnO). Segundo Cao et al., 2005, o dióxido de titânio mostrou ser um semicondutor mais eficiente para aplicações ambientais com potencial para tratamento de efluentes, por ser estável, inofensivo e ativado pela luz solar. O processo básico da fotocatalise consiste em migrar um elétron da banda de valência para a banda de condução do TiO₂, através da irradiação da luz UV, gerando lacunas com potenciais positivos de 3,1 eV. Moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor reagem com os elétrons migrados gerando radicais hidroxila na superfície do semicondutor. Esses radicais reagem com moléculas orgânicas igualmente adsorvidas na superfície do semicondutor, promovendo a degradação (Zhang et al., 1998; Heredia et al., 2001).

(b) O₃/H₂O₂: Neste sistema os radicais hidroxila são gerados por um mecanismo de reação em cadeia entre o ozônio e o peróxido de hidrogênio (Esplugas et al., 2002). A reação global está representada na Eq. 2.1.



(c) O₃/UV: Em solução o ozônio absorve na faixa de comprimento de onda da radiação UV em 254 nm, decompondo-se e produzindo radicais hidroxila (•OH), de acordo com Dezotti (apostila sobre Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos), conforme a Eq. 2.2. Neste processo nota-se um efeito sinérgico entre o ozônio e a radiação UV.



(d) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: Este método permite uma completa mineralização de poluentes e é considerado mais eficiente que o processo anterior (c), pois promove uma produção adicional de radicais hidroxila em função da fotólise do H_2O_2 (Esplugas et al., 2002). É um sistema muito utilizado para a destruição de orgânicos voláteis.

2.1.2. Processos Oxidativos Homogêneos

Os processos oxidativos avançados homogêneos apresentam diferentes formas de geração de radicais hidroxila (Chamarro et al., 2001). Os principais processos para obtenção desses radicais são os seguintes:

(a) UV: Este método é baseado no suprimento de energia na forma de radiação aos compostos químicos. As moléculas reagentes absorvem a radiação ultravioleta, passando para estados excitados, promovendo as reações (Esplugas et al., 2002).

(b) UV/ H_2O_2 : A radiação com comprimento de onda abaixo de 254 nm (Mandal et al., 2004) é capaz de provocar a fotólise da molécula de H_2O_2 . Portanto, para este caso, a lâmpada utilizada deve ser específica, como lâmpadas de xenônio ou de vapor de mercúrio. O mecanismo sugerido para a fotólise do peróxido de hidrogênio é a decomposição da molécula em dois radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), segundo a Eq. 2.3.



Este sistema mostrou-se efetivo no tratamento de efluentes contendo componentes refratários, como vários alifáticos halogenados, nitrosaminas e orgânicos aromáticos (Huang e Shu, 1995).

(c) $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$: conhecido como o processo Fenton, consiste na geração de radicais hidroxila através da reação entre os sais de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio, em pH acidificado.

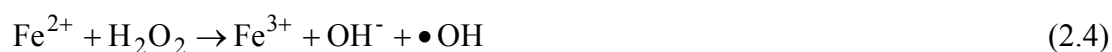
Os reagentes de Fenton são considerados um forte agente oxidante para o tratamento de efluentes que contêm compostos orgânicos solúveis (Chamarro et al., 2001), porém este processo não atinge mineralização total dos poluentes. Inicialmente o composto é transformado em produtos intermediários que podem sofrer complexação com os íons Fe^{3+} e com os radicais $\bullet\text{OH}$. Estes complexos formados são resistentes às reações de oxidação posterior.

(d) $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: conhecido como o processo foto-Fenton, é constituído pela combinação entre os reagentes de Fenton e a irradiação UV. Este processo produz radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) adicionais, e ainda promove o reciclo do catalisador Fe^{2+} (Bauer e Fallmann, 1997).

2.2. PROCESSO FOTO-FENTON

O processo foto-Fenton é considerado um dos métodos mais eficientes de POAs homogêneos na remoção de poluentes orgânicos de alta toxicidade de efluentes aquosos à temperatura ambiente (Fallmann et al., 1999). Este processo é caracterizado pela utilização dos reagentes de Fenton (Fe^{2+} e H_2O_2) em combinação com a luz ultravioleta.

No mecanismo reacional, a primeira etapa do processo consiste na reação de Fenton (Eq. 2.4), que se caracteriza pela reação de óxido-redução entre os íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio, em meio ácido e à temperatura ambiente, levando-se à formação de radicais hidroxila, como descrito por Walling et al. (1975):

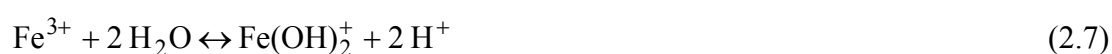
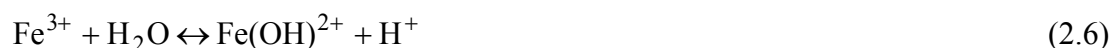


Quando este sistema é exposto à radiação UV (290 nm – 400 nm), ocorre uma redução fotoquímica de Fe^{3+} a Fe^{2+} com a produção adicional de radical hidroxila, conforme a Eq. 2.5 a seguir:

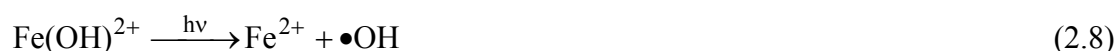


Os íons Fe^{2+} foto-gerados pela equação acima participam da reação de Fenton (Eq. 2.4), reagindo novamente com o peróxido de hidrogênio, e conseqüentemente, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila.

Kiwi et al. (2000) apresentou estudos que mostram que o Fe^{3+} forma complexos com a água (Eqs. 2.6 e 2.7), uma vez que o mesmo em estado natural não sofre fotólise.



Faust e Hoigne (1990) mostraram que $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é o complexo monomérico Fe(III)-hidroxi dominante na faixa de pH entre 2,5 e 5, e sofre fotólise eficientemente, produzindo radicais hidroxila. Assim, a Eq. 2.5 pode ser melhor expressa por:



Os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerados reagem com o composto orgânico, no caso do fenol, por adição ao anel aromático, resultando na degradação do poluente, como descrito na Eq. 2.9



No processo foto-Fenton, foi verificado que a faixa de pH influencia significativamente a taxa de degradação. A um pH acima de 4, a taxa de degradação diminui porque a fração dissolvida de íons ferro diminui, devido à sua precipitação na forma de hidróxidos (Kwon et al., 1999). Operando-se com um pH abaixo de 2, o peróxido de hidrogênio é protonado, originando a espécie H_3O_2^+ , que é mais estável, reduzindo a sua reatividade com os íons Fe^{2+} (reação de Fenton). Chen et al. (1997) encontraram um valor ótimo para o pH (em torno de 3,5), para a fotodegradação do fenol. Oliveros et al. (1997) estudaram a fotooxidação da 2,4 e da 3,4-xilidina, diluída em água, pelo processo foto-Fenton, observando-se que a faixa ótima de operação de

pH ficava entre 2 e 3. Neamtu et al. (2003) estudaram o efeito do pH no processo de degradação dos corantes *Yellow 84* e *Red 120*, via foto-Fenton. Os resultados indicaram que o pH ótimo encontrava-se numa faixa entre 2 e 3.

Devido ao fato da presença da luz UV aumentar a velocidade de formação de radicais hidroxila (Eq. 2.6), a dosagem de íons ferrosos pode ser reduzida e portanto, o problema da disposição do ferro remanescente é amenizado (Kang et al., 1999).

Vários trabalhos sobre degradação via processo foto-Fenton foram relatados, indicando a alta eficiência deste método no tratamento de efluentes em solução aquosa. Entre eles, podemos citar Kavitha e Palanivelu (2005), que compararam os processos Fenton e foto-Fenton na degradação de nitrofenóis. A pesquisa mostrou que no processo Fenton a máxima mineralização observada para o composto 2-nitrofenol foi de 32%, enquanto que no processo foto-Fenton foi obtida uma mineralização de 92%.

Momani et al. (2004) estudaram a degradação de 2,4-diclorofenol de concentração inicial de 100 mg.L^{-1} , comparando os seguintes processos oxidativos avançados: fotólise (UV), UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton. Esses pesquisadores chegaram à conclusão de que a radiação UV (fotólise) mineralizou apenas 3% do valor de COT inicial. Já a combinação UV/H₂O₂ apresentou uma eficiência maior, alcançando uma redução de COT de 8%. A velocidade de degradação do 2,4-diclorofenol foi significativamente acelerada pelos processos Fenton e foto-Fenton. O processo Fenton apresentou uma mineralização de 16% da carga orgânica inicial em 90 minutos de reação, e o processo foto-Fenton apresentou uma redução do COT inicial de 10% em 50 minutos de reação.

A degradação do composto bisfenol A foi estudada por Katsumata et al. (2004), pelo processo foto-Fenton, no qual chegou-se a uma completa mineralização de 10 mg.L^{-1} do composto depois de 9 minutos sob as condições ótimas. Segundo esses pesquisadores, o processo foto-Fenton apresenta como vantagens a rápida degradação e o simples manuseio operacional.

2.2.1. Processo Foto-Fenton Aplicado à Degradação do Fenol

Várias atividades industriais, tais como petroquímica, refino de óleo, produção de pesticidas, manufatura de resinas e papel, geram efluentes contendo compostos orgânicos altamente tóxicos, como o fenol e seus derivados (Kavitha e Palanivelu, 2004). Esses compostos são muito tóxicos, mesmo a relativas baixas concentrações

(100 mgC.L⁻¹), muitas vezes dificultando a sua degradação pelos sistemas de tratamento biológico convencional. Segundo Rajkumar e Palanivelu (2004), os compostos fenólicos inibem a função normal da população microbiana, afetando assim, o processo de tratamento biológico. Os pesquisadores Uygur e Kargi (2004) estudaram a inibição do fenol no tratamento biológico e os estudos indicaram que a inibição ocorreu em concentrações de fenol acima de 400 mg.L⁻¹.

Vários estudos mostraram que o processo foto-Fenton é eficiente no tratamento de fenol. Por exemplo, Gernjak et al. (2003) apresentaram resultados de degradações de compostos fenólicos via processo foto-Fenton, indicando que todos os compostos testados foram degradados. Kavitha e Palanivelu (2004) aplicaram os processos Fenton, solar-Fenton e foto-Fenton para a degradação de 200 mg.L⁻¹ de fenol, obtendo-se uma máxima eficiência de mineralização de 41%, 96% e 97%, respectivamente.

Existem muitos outros trabalhos que estudam a degradação de fenol em solução aquosa (Gernjak et al., 2003; Ruppert e Bauer, 1993; Chamarro et al., 2001 e Rodríguez et al., 2002).

2.3. REATORES FOTOQUÍMICOS

Em relação aos processos fotoquímicos heterogêneos, os reatores fotoquímicos utilizam fotocatalisadores em suspensão ou imobilizado em algum suporte. No caso dos fotocatalisadores em suspensão, deve haver uma etapa adicional ao processo que é a separação entre as partículas do fotocatalisador e a solução, por meio de filtração ou centrifugação. Normalmente, os fotocatalisadores utilizados nesses tipos de processos correspondem aos óxidos semicondutores, sendo os mais conhecidos: TiO₂, ZnO e Fe₂O₂, na forma de suspensão. Os fotocatalisadores imobilizados apresentam uma vantagem em relação aos fotocatalisadores em suspensão por não necessitarem da etapa de remoção do fotocatalisador no final do processo e podem ser aplicados tanto para sistemas aquosos, como gasosos. A imobilização do fotocatalisador pode ser em vidro (na forma de placas, esferas e anéis), aço, titânio e materiais cerâmicos (Fotocatálise Heterogênea – www.quimica.ufpr.br/~tecntrat/fotocatalise.htm).

Atualmente existem vários tipos de lâmpadas utilizadas em reatores fotoquímicos que foram desenvolvidas para aplicações na degradação de compostos orgânicos em efluentes.

Kavitha et al. (2005) utilizaram um foto-reator tipo imersão para o processo foto-Fenton e a fonte de radiação ultravioleta foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (150 W), introduzida em um recipiente de quartzo. A mineralização de fenol obtida neste processo foi de cerca de 85%. O reator empregado por Azbar et al. (2004) foi um reator cilíndrico de aço inox 316 constituído de uma lâmpada de 15 W (TUV-15, modelo Phillips) com comprimento de onda de 254 nm, envolvida por uma camisa de quartzo, posicionada em seu centro. Foi instalada ainda, uma camisa de resfriamento ao redor do reator com o intuito de manter a temperatura desejada. No estudo realizado por Zhang et al. (1998), que se trata da fotodegradação com TiO_2 , foi utilizado um reator cilíndrico de Pyrex contendo uma lâmpada de halogênio (500 W). Rodríguez et al. (2002) realizaram o processo foto-Fenton através de um reator multilâmpada equipado com quatro lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão (15 W) localizadas paralelamente em sua superfície.

O emprego destes processos fotoquímicos em escala industrial apresenta como principal obstáculo os custos relacionados às fontes de radiação UV, como já foi citado no item 2.1, e aos reagentes químicos. Neste contexto, o presente trabalho apresenta o projeto de um novo reator fotoquímico no qual a fonte de radiação UV consistiu em um conjunto de 12 lâmpadas fluorescentes (*black light*). O uso destas lâmpadas resulta em uma importante economia do ponto de vista de demanda energética quando comparado com as fontes usuais de radiação UV (lâmpadas de vapor de mercúrio de média e alta pressão) porque as lâmpadas fluorescentes emitem luz em uma faixa de comprimento de onda compreendida entre 300 e 400 nm, adequada para a formação de radicais hidroxila no sistema. O projeto envolve o desenvolvimento de um reator fotoquímico que consiste de um cilindro de aço inox de parede interna espelhada, apresentando como fonte de emissão de radiação UV um conjunto de 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra, fixadas simetricamente em sua parede interna. O efluente a ser tratado passa no interior de um tubo de vidro de borossilicato, localizado no centro do reator. O reator será mais detalhado no item 3.1.3. Além disso, com relação aos reagentes, dentre os principais agentes oxidantes, o peróxido de hidrogênio apresenta um custo razoável e um alto poder oxidante.

3. DEGRADAÇÃO DO FENOL – TESTES PRELIMINARES

O fenol foi escolhido como o poluente modelo para estudar o desempenho do reator multilâmpada. Estes ensaios consistiram em: *a)* avaliação do efeito do tipo de processo de degradação (fotólise, UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton); *b)* avaliação do efeito da radiação (potência, configuração geométrica); *c)* processo de adição do peróxido de hidrogênio (adição descontínua e contínua) e *d)* avaliação do efeito da concentração de Fe²⁺ no processo foto-Fenton.

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Reagentes e Materiais

Os experimentos de degradação via processo foto-Fenton utilizaram os seguintes reagentes: sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O), peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30%) e ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄). Fenol (C₆H₅OH) foi utilizado como poluente modelo. A solução inibidora, que foi adicionada às amostras com o intuito de parar a reação, é constituída de uma mistura de iodeto de potássio (KI; 0,1 M), sulfito de sódio (Na₂SO₃; 0,1 M) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,1 M) (Lei et al., 1998). Todos os reagentes eram de grau analítico.

3.1.2. Métodos de Análise

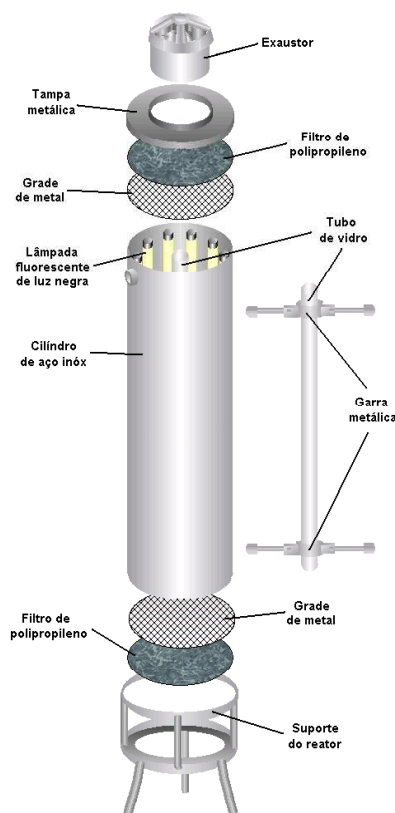
Amostras foram coletadas em diferentes tempos de reação, com o auxílio de uma seringa de 10 mL, que foi procedido com a extração de 5 mL de amostra do tanque e adicionado mais 2 mL de solução inibidora (uma mistura de KI, Na₂SO₃ e NaOH). O NaOH, presente na solução inibidora, tinha a finalidade de precipitar os sais de ferro, eliminando-os da solução. O KI e o Na₂SO₃ tinham a finalidade de decompor o peróxido de hidrogênio residual na amostra. Em seguida a amostra foi filtrada, utilizando um filtro com membrana Millipore durapore (0,22 µm) acoplado na seringa para remoção do precipitado de ferro. Os filtrados obtidos eram analisados quanto ao carbono orgânico total (COT), em um TOC 5000A da Shimadzu.

3.1.3. Reator Multilâmpada

O novo reator fotoquímico desenvolvido (Figura 3.1) consiste de um cilindro de aço inox de parede interna espelhada (diâmetro = 0,40 m e comprimento = 1,20 m) apresentando como fonte de emissão de radiação UV um conjunto de 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra (SYLVANIA, *black light*, 40 W), fixadas simetricamente em sua parede interna (ver Figura 3.2). As lâmpadas são conectadas a um dispositivo que permite o acionamento individual de cada lâmpada. No centro do reator está fixado um tubo de vidro de borossilicato (diâmetro interno = 0,030 m; diâmetro externo = 0,036 m e comprimento = 1,00 m) pelo qual passa o efluente a ser irradiado pela luz UV. Na parte superior do reator é acoplado um exaustor para refrigeração interna, evitando um calor excessivo causado pelo aquecimento das lâmpadas.



(a)



(b)

Figura 3.1. (a) Foto do reator multilâmpada e (b) esquema de montagem do reator



Figura 3.2. Foto das 12 lâmpadas fluorescentes fixadas na parede interna do reator

O reator multilâmpada opera em batelada, sendo acoplado a um tanque de mistura com uma capacidade de 10 L e conectado a uma bomba que permite a recirculação do efluente. A montagem do reator multilâmpada está representada na Figura 3.3.

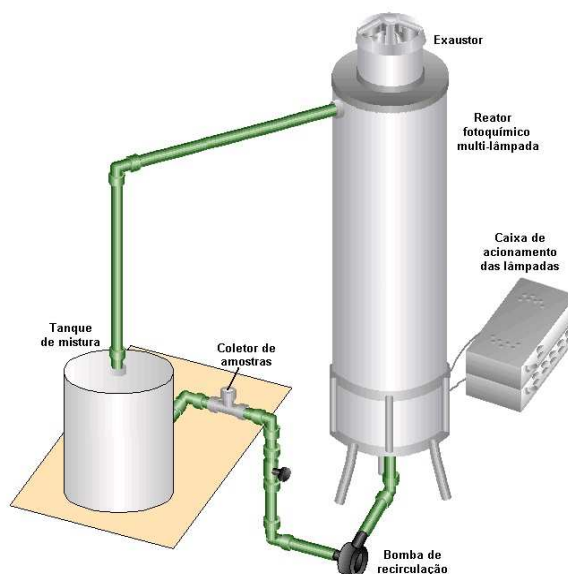


Figura 3.3. Esquema da montagem do reator fotoquímico

3.1.4. Procedimento Experimental

Os testes preliminares consistiram em experimentos de tratamento de efluentes contendo fenol numa concentração inicial de 100 mgC.L^{-1} .

Para o processo foto-Fenton, foram utilizadas as seguintes condições experimentais: 1 mM de solução aquosa de sal de Fe^{2+} , 1 mol de solução de peróxido de hidrogênio e 10 lâmpadas fluorescentes de luz UV, totalizando uma potência de 400 W.

Inicialmente o tanque de mistura foi carregado com um volume de 9,7 L de água destilada (volume necessário para totalizar um volume de 10 L de solução, incluindo o volume das soluções de fenol, de sal de ferro e de peróxido de hidrogênio). Em seguida, acionou-se a bomba de circulação com a vazão previamente regulada (aproximadamente 450 L.h^{-1}), iniciando-se a circulação da água ao reator. O fenol, dissolvido em um balão de 100 mL, foi introduzido no tanque de mistura e o pH da solução foi ajustado a aproximadamente 3,0 (o pH ótimo para o processo foto-Fenton está numa faixa entre 2 e 3, segundo Neamtu et al, 2003), através da adição de ácido sulfúrico concentrado (0,66 mL). O efluente do tanque de mistura foi monitorado através de um termômetro digital e de um pHmetro. Após aproximadamente 5 minutos de recirculação do efluente (tempo requerido para o sistema atingir regime permanente), foi coletada a amostra inicial, com o auxílio de uma seringa. Após a primeira coleta, foram acionadas as lâmpadas do reator e em seguida, foram adicionadas simultaneamente a solução de Fe^{2+} (diluída em um balão de 100 mL) e de H_2O_2 , iniciando-se o tempo de reação.

O processo de adição de peróxido de hidrogênio no tanque de mistura foi realizado em quatro partes iguais de 28,3 mL, sendo a primeira parte adicionada no início da reação. As outras três doses de peróxido de hidrogênio foram adicionadas nos tempos de 30, 60 e 90 minutos de reação (a justificativa para a escolha da adição do peróxido de hidrogênio em quatro doses iguais está apresentada no item 3.4, no qual foi realizado um estudo do efeito do tipo de adição do peróxido de hidrogênio na degradação do fenol, abrangendo ensaios com a adição completa do peróxido de hidrogênio no início da reação, adição em quatro doses iguais e adição contínua através de uma bomba peristáltica).

O efluente foi recirculado ao reator por um período de 150 minutos de reação e durante este período foram coletadas amostras que foram analisados quanto ao carbono orgânico total (COT).

O procedimento experimental e os métodos de análise adotados para a aplicação dos processos Fenton, UV/ H_2O_2 e fotólise foram semelhantes ao descrito anteriormente, porém no caso do processo Fenton não foram acionadas as lâmpadas

fluorescentes, no processo UV/H₂O₂ não foi adicionada a solução de sal de ferro e na fotólise não foram adicionadas as soluções de peróxido de hidrogênio e de sal de ferro.

3.2. EFEITO DO TIPO DE PROCESSO DE DEGRADAÇÃO

Várias pesquisas relataram a eficiência de muitos processos oxidativos avançados na mineralização de poluentes orgânicos (Huang et al., 1993; Rodríguez et al., 2002; Gernjak et al., 2003). Porém alguns estudos indicam que o processo foto-Fenton apresenta maior eficiência de degradação em relação aos demais processos oxidativos (Kang et al., 1999; Momani et al., 2004; Kavitha e Palanivelu, 2005). A seguir foram apresentados os resultados dos experimentos comparativos em relação à eficiência dos processos de degradação mais conhecidos, abrangendo os seguintes processos: Foto-Fenton, Fenton, UV/H₂O₂ e Fotólise.

3.2.1. Resultados e Discussões

A Tabela 3.1 apresenta as condições de operação (quantidade de H₂O₂ em mols, concentração de Fe²⁺ em mM, concentração de fenol em mgC.L⁻¹, potência das lâmpadas em W e a temperatura da solução tratada) dos 4 tipos de processos de degradação do fenol: (1) Foto-Fenton, (2) Fenton, (3) UV/H₂O₂, (4) Fotólise. Esses processos ocorreram à temperatura ambiente e não houve controle da temperatura durante a reação porque a variação da temperatura era no máximo 5°C, o que não influenciaria de modo significativo no processo. O pH inicial das soluções foi ajustado para pH 3.

Tabela 3.1. Condições operacionais dos processos foto-Fenton, Fenton, UV/H₂O₂ e fotólise para a degradação do fenol

Ensaio.	Tipo de processo	H ₂ O ₂	[Fe ²⁺]	[Fenol]	Potência das lâmpadas	T (°C)
1	Foto-Fenton	1 mol	1 mM	100 mgC.L ⁻¹	400 W	22
2	Fenton	1 mol	1 mM	100 mgC.L ⁻¹	0 W	20
3	UV/H ₂ O ₂	1 mol	0 mM	100 mgC.L ⁻¹	400 W	25
4	Fotólise	0 mol	0 mM	100 mgC.L ⁻¹	400 W	26

Os resultados foram determinados em valores de carbono orgânico total (COT) medidos em mgC.L^{-1} em relação ao tempo de reação (minutos), para os 4 processos considerados. Pelo fato de ser adicionado inibidor às amostras, deve-se levar em consideração a diluição destas em relação ao COT medido (5 mL de amostra + 2 mL de inibidor = 7 mL), necessitando então corrigir os valores de COT em relação à diluição. O valor de COT é corrigido como mostra a Eq. 3.1.

$$\text{COT}_{\text{corrig.}} = \text{COT} \cdot \frac{7}{5} \quad (3.1)$$

Os valores de COT corrigidos em função do tempo de reação estão indicados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Resultados de COT dos processos de degradação do fenol

Ensaio	COT _{corr.} (mgC.L ⁻¹)							
	Tempo (min)							
	0	5	10	30	60	90	120	150
Foto-Fenton	92,52	87,18	70,56	46,35	18,75	8,32	5,87	6,54
Fenton	92,24	85,40	78,43	72,16	64,04	70,42	73,50	70,55
UV/H ₂ O ₂	112,10	110,00	107,00	112,30	111,10	111,80	110,40	106,70
Fotólise	105,50	106,00	104,80	104,00	104,70	104,90	104,50	104,70

Estes resultados foram representados graficamente num gráfico de COT_{normalizado} (os valores de COT foram divididos pelo COT inicial de cada ensaio) em função do tempo de reação (Figura 3.4), permitindo-se observar os perfis de degradação de cada processo considerado.

O gráfico da Figura 3.4 mostra que os processos UV/H₂O₂ e fotólise apresentaram uma mineralização significativamente pequena da carga orgânica inicial de fenol (4,8% e 0,76%, respectivamente). O processo Fenton apresentou uma eficiência de remoção de COT de cerca de 23,5% ao final de 150 minutos de reação. Já com a aplicação do processo foto-Fenton chegou-se a uma mineralização do composto orgânico inicial de cerca de 93% após 150 minutos de reação. Esses valores permitem concluir que, de todos os processos considerados, o foto-Fenton é o que apresenta maior eficiência de degradação do fenol.

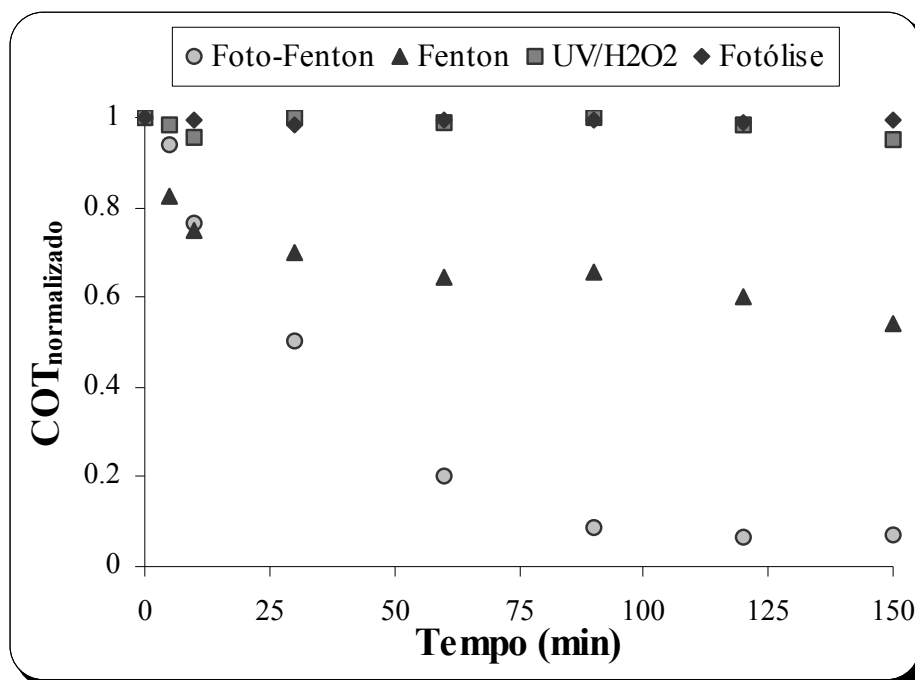


Figura 3.4. Comparação dos tipos de processo de degradação do fenol ($[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC. L}^{-1}$)

Apesar da ação da luz UV ter aumentado significativamente a eficiência de degradação do processo foto-Fenton (comparando o processo foto-Fenton com o Fenton), foi verificado que as degradações realizadas somente com a luz (Fotólise) e com a combinação da luz UV com H_2O_2 não foram significativas.

3.2.2. Distribuição Típica de Produtos de Degradação de Fenol pelo Processo Foto-Fenton

Os mecanismos de degradação de fenol têm como principais subprodutos o catecol e a hidroquinona. Estes mecanismos foram apresentados por Devlin e Harris (1984), como mostra a Figura 3.5.

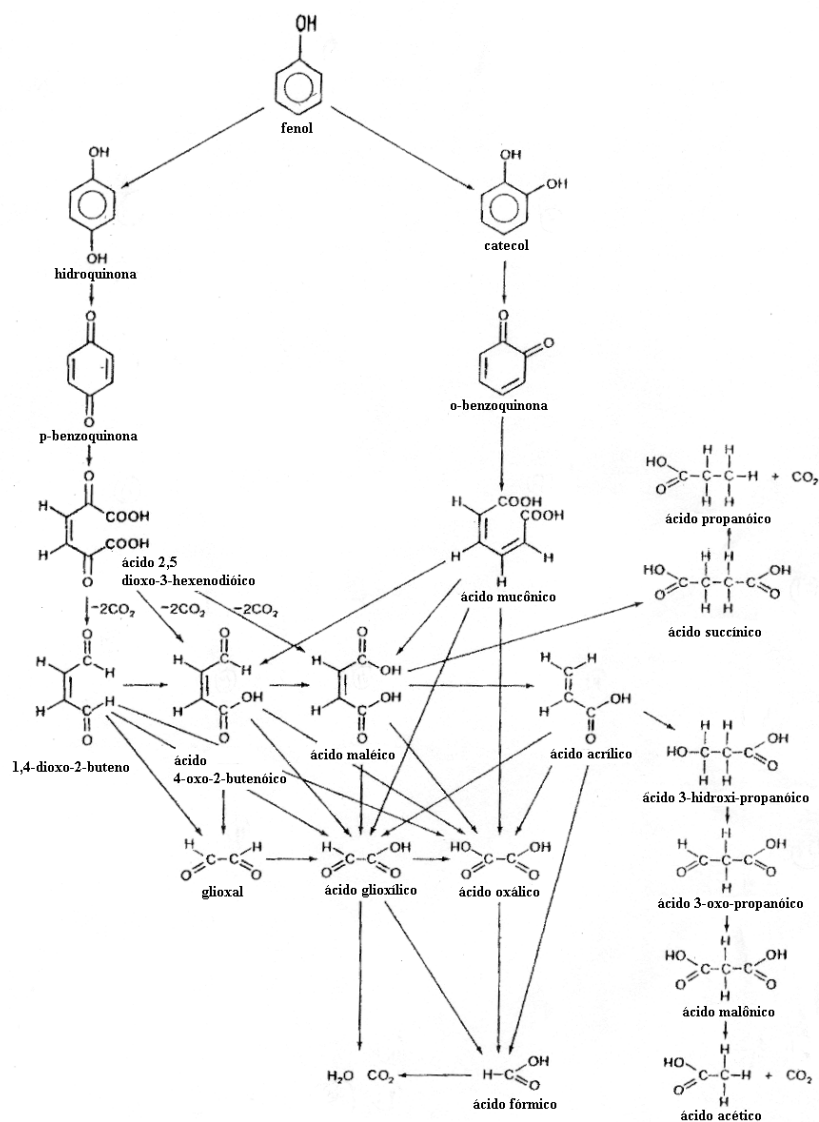


Figura 3.5. Mecanismo de degradação do fenol

Neste item apresenta-se um típico resultado dos subprodutos da degradação do fenol. A análise dessa reação foi realizada por HPLC (Cromatografia Líquida de Alto Desempenho).

A cromatografia líquida de alta desempenho, conhecida como HPLC, utiliza fases estacionárias de partículas pequenas, tornando-se necessário o uso de uma bomba de alta pressão para a eluição da fase móvel.

As fases podem atuar no modo normal, reverso ou ambos. Na cromatografia em fase normal, a fase estacionária é mais polar que a fase móvel; em fase reversa, a fase móvel é mais polar. Neste trabalho foi realizada a separação em fase reversa, utilizando uma coluna C_{18} (octadecil-sílica) que é a fase estacionária, e a solução aquosa como a fase móvel.

3.2.2.1 Metodologia Experimental

Foi realizado um experimento de degradação fotoquímica de um efluente sintético contendo 1000 mgC.L^{-1} de fenol em meio aquoso. As condições experimentais utilizadas para esse experimento foram: 3 mols de H_2O_2 , solução contendo 1 mM de Fe^{2+} e potência de 480 W (12 lâmpadas fluorescentes de luz negra). As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alto desempenho para identificar compostos intermediários formados ao longo da reação. A preparação das amostras para serem analisadas no HPLC consistiu em coletar amostras de 2mL, por meio de uma seringa, em tempos reacionais diferentes. O pH das amostras foi ajustado para pH 12 e, em seguida, as amostras foram filtradas, utilizando um filtro com membrana *millipore*, e diluídas na razão 1:10. Com uma seringa de vidro foi coletado $50\mu\text{L}$ de cada amostra com $450\mu\text{L}$ de água mili-Q e, em seguida, o pH foi ajustado para aproximadamente 3 com H_2SO_4 concentrado. Estas amostras foram, então, injetadas no HPLC para a análise.

O sistema de detecção utilizado pelo HPLC foi um detector UV-VIS, sendo o fenol detectado em 270 nm. A fase móvel (com uma vazão de $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} = 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) era constituída por uma solução aquosa contendo 0,2% de ácido acético, denominada solução A, e uma solução de metanol, também contendo 0,2% de ácido acético, sendo esta a solução B. Até os primeiros 6 minutos de análise, o efluente era constituído por 100% da solução A. A partir deste momento, a solução B começava a ser adicionada à fase móvel até atingir 80% em 12 minutos, sendo esta proporção mantida até o final da análise.

3.2.2.2 Resultados e Discussões

Dentre os subprodutos gerados pela degradação do fenol, foram analisados os principais deles: o catecol e a hidroquinona. A tabela 3.3 mostra as concentrações de fenol, catecol e hidroquinona e os valores de TOC, medidos em função do tempo em minutos, para a degradação de 1000 mgC/L de fenol, pelo método do HPLC.

Os valores das concentrações de fenol, catecol e hidroquinona foram normalizados em relação à concentração inicial de fenol e o valor do TOC foi normalizado em relação ao TOC inicial, originando a tabela 3.4.

Tabela 3.3. Valores das concentrações de fenol, catecol e hidroquinona e do TOC

Tempo (min)	Fenol (mgC.L⁻¹)	Catecol (mgC.L⁻¹)	Hidroquinona (mgC.L⁻¹)	TOC (mgC.L⁻¹)
0	1008.708	--	--	1147.034
2	982.508	--	--	1142.034
5	812.500	46.973	10.096	1137.346
10	709.429	91.133	18.989	1120.532
20	443.057	211.028	56.677	1055.922
30	271.629	230.373	63.254	1046.472
45	167.569	211.841	39.696	1055.866
60	89.910	153.380	14.459	998.620
90	28.971	114.689	11.498	931.392
120	28.468	102.610	7.848	894.516
150	27.675	67.676	3.385	875.084
180	22.518	36.327	2.248	860.874
240	--	--	--	--

Tabela 3.4. Valores normalizados das concentrações de fenol, catecol e hidroquinona e do TOC

Tempo (min)	$\frac{C_{\text{fenol}}}{C_{\text{fenol},0}}$	$\frac{C_{\text{Catecol}}}{C_{\text{fenol},0}}$	$\frac{C_{\text{hidroquinona}}}{C_{\text{fenol},0}}$	$\frac{\text{TOC}}{\text{TOC}_0}$
2	1	--	--	1
5	0.974	--	--	0.996
10	0.805	0.047	0.010	0.992
20	0.703	0.090	0.019	0.977
30	0.439	0.209	0.056	0.921
45	0.269	0.228	0.063	0.912
60	0.166	0.210	0.039	0.921
90	0.089	0.152	0.014	0.871
120	0.029	0.114	0.011	0.812
150	0.028	0.102	0.008	0.780
180	0.027	0.067	0.003	0.763
240	0.022	0.036	0.002	0.751
0	--	--	--	--

A Figura 3.6 mostra a formação desses subprodutos e a decomposição do fenol durante o tempo de reação de Foto-Fenton.

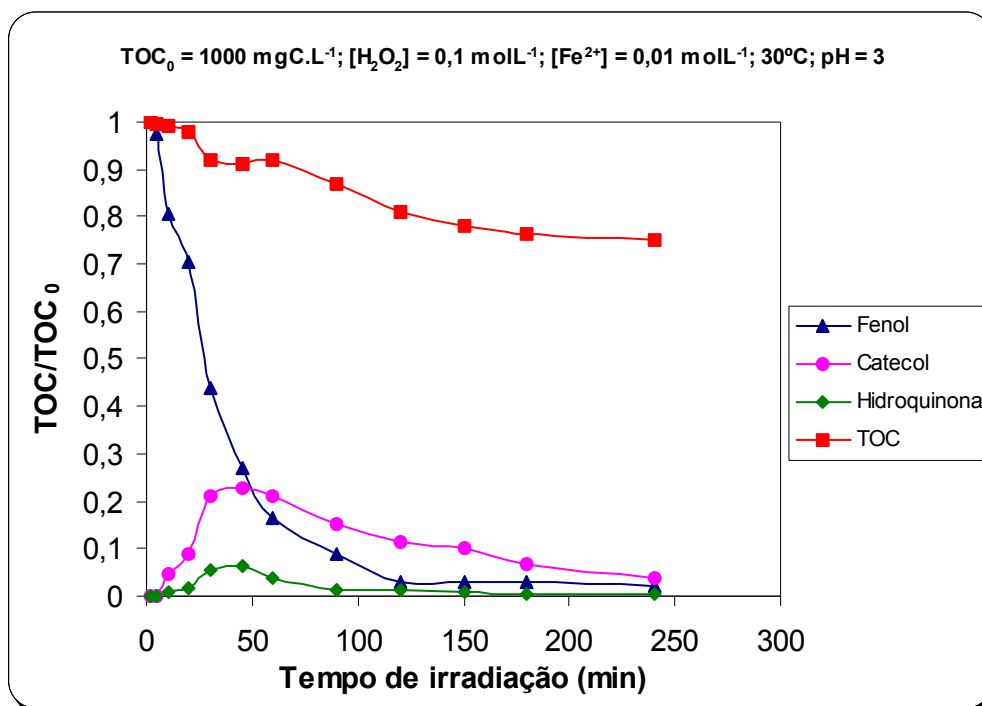


Figura 3.6. Análise do fenol e dos principais subprodutos decorrentes da degradação, pelo método de HPLC

Pelo gráfico acima verifica-se que o TOC global não decai muito com o tempo, e o fenol é decomposto rapidamente logo nos primeiros minutos da reação. Observa-se também que a concentração de catecol formado foi maior que a concentração de hidroquinona. Isso ocorre devido à preferência da orto-hidroxilação (catecol) à meta ou para-hidroxilação (hidroquinona) (Alnaizy e Akgerman, 2000).

3.2.3. Conclusões

O estudo realizado comparando quatro processos de oxidação muito utilizados na aplicação de tratamento de efluente contendo fenol e os dados obtidos comprovam a alta eficiência do processo foto-Fenton na degradação do poluente fenol numa concentração inicial de 100 mgC.L^{-1} , alcançando uma quase completa mineralização do composto (93%). Estes resultados estão de acordo com trabalhos apresentados na literatura (Ruppert e Bauer, 1993; Gernjak et al., 2003; Kavitha e Palanivelu, 2004). Por esta razão o trabalho foi direcionado ao tratamento de degradação pelo processo foto-Fenton.

3.3. EFEITO DA INTENSIDADE DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)

A grande maioria das pesquisas relacionadas com a degradação via processo foto-Fenton emprega reatores fotoquímicos com recurso de apenas uma lâmpada, que normalmente é uma lâmpada de vapor de mercúrio, o que impede verificar a influência da radiação UV na eficiência de degradação.

O desenvolvimento de um reator multilâmpada, apresentado neste trabalho, possibilitou o estudo do efeito da potência radiante sobre a eficiência de degradação do fenol, devido à existência de um dispositivo conectado às lâmpadas que permite acioná-las individualmente, determinando-se assim a potência irradiada desejada e a geometria de irradiação. Com o intuito de verificar uma possível saturação de fótons dentro do reator, foram adicionadas nestes experimentos, em particular, mais 4 lâmpadas fluorescentes ao reator, totalizando uma potência de 640 W. Essas lâmpadas adicionais foram posicionadas entre uma lâmpada e outra, na parede interna do reator.

O estudo deste efeito consistiu de 8 ensaios, nos quais foram utilizadas a mesma concentração de fenol (100 mgC.L^{-1}), mesma concentração de Fe^{2+} (1 mM), mesma quantidade de H_2O_2 (1 mol) e mesmo volume de efluente de 10 L, variando apenas o número de lâmpadas acionadas dentro do reator: (1) sem lâmpada, 0 W; (2) 2 lâmpadas, 80 W; (3) 3 lâmpadas, 120 W; (4) 6 lâmpadas, 240 W; (5) 10 lâmpadas, 400 W; (6) 12 lâmpadas, 480 W; (7) 14 lâmpadas, 560 W e (8) 16 lâmpadas, 640 W, como mostrados no corte do reator da Figura 3.7. A determinação das posições das lâmpadas acionadas seguiu um critério de simetria, já que não havia ainda o conhecimento da influência da não simetria no processo de degradação do composto orgânico.

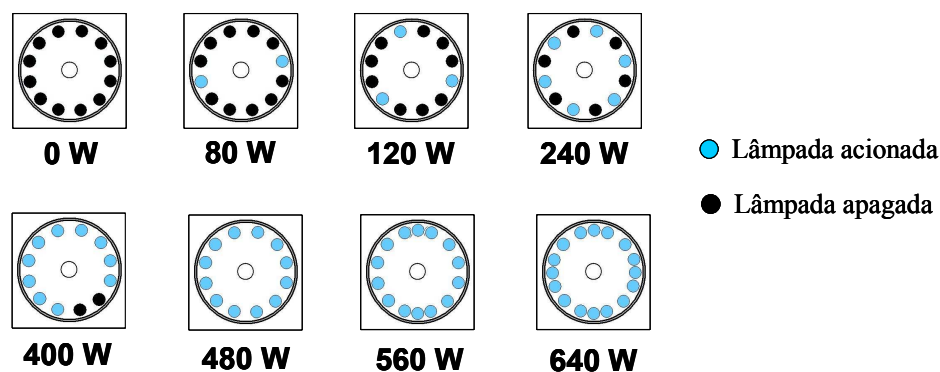


Figura 3.7. Configuração das lâmpadas acionadas no reator para cada potência

Foi realizada a actinometria do processo em estudo para 12 lâmpadas acionadas para estimar a quantidade de fótons incidentes no sistema de degradação do composto orgânico. A metodologia experimental e o cálculo da potência incidente estão descritos no Apêndice A.

3.3.1. Resultados e Discussões

Os dados obtidos dos oito ensaios foram apresentados em valores de COT corrigidos em relação à diluição (Eq.3.1), medidos em mgC.L^{-1} , em função do tempo de reação em minutos. Estes resultados estão mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Resultados da degradação do fenol pelo processo foto-Fenton, variando a potência de radiação UV

Ensaio	Potência (W)	COT (mgC.L^{-1})							
		Tempo de reação (min)							
		0	5	10	30	60	90	120	150
1	0	115,1	95,032	86,128	80,402	74,102	75,208	69,188	62,02
2	80	108,5	80,332	77,798	69,986	61,74	40,614	29,428	15,078
3	120	113,4	74,69	69,258	61,194	49,14	29,316	17,388	10,577
4	240	113,6	80,612	76,706	60,326	38,388	21,784	13,0872	8,6324
5	400	114	86,436	81,564	56,938	29,05	16,982	11,8874	6,8992
6	480	111,3	83,076	76,776	45,542	16,114	14,266	8,757	5,0974
7	560	117,1	80,584	70,182	40,334	15,106	7,756	3,7492	2,401
8	640	104,5	83,734	71,4	34,02	13,38	8,7038	7,8316	8,1606

Os dados da Tabela 3.5 foram normalizados (os valores de COT foram divididos pelo COT inicial de cada ensaio), e estão apresentados graficamente na Figura 3.8, na qual é mostrada a variação do $\text{COT}_{\text{normalizado}}$ do efluente em relação ao tempo de reação.

Como indicado na Eq. 2.6, a regeneração dos íons Fe^{2+} depende da radiação da luz UV, provocando a geração de um radical hidroxila adicional e, conseqüentemente, é observado um aumento na taxa de remoção do COT.

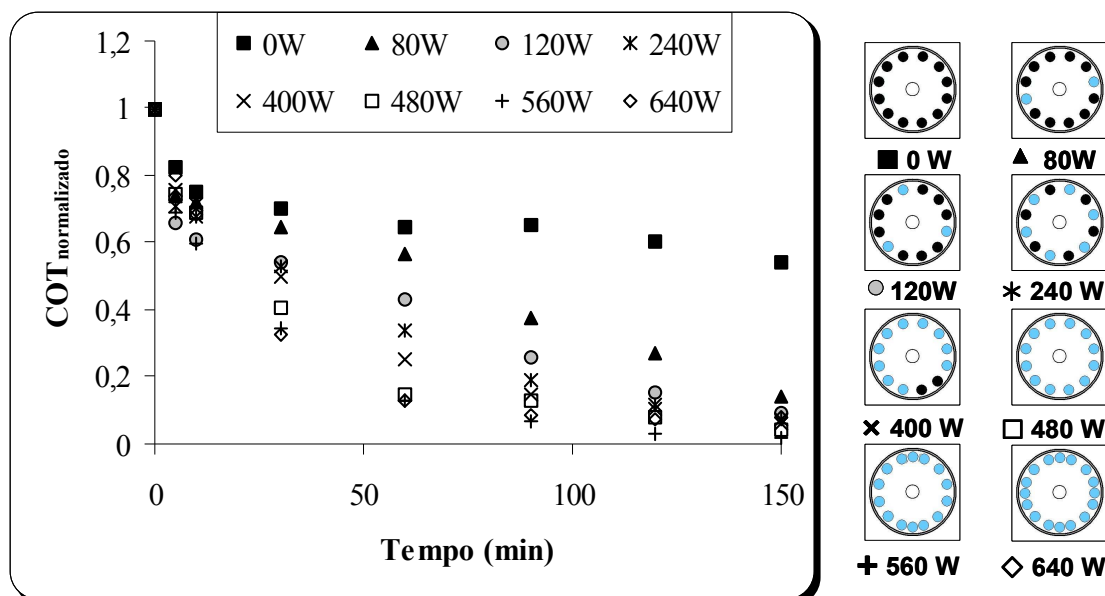


Figura 3.8. Análise do efeito da intensidade de radiação da luz UV na degradação do fenol via processo foto-Fenton ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$ e $[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC/L}$)

De acordo com os resultados, observou-se que o aumento da potência de radiação da luz UV provocou o aumento da taxa de degradação do fenol. Esse fato ocorre devido ao aumento do número de fótons irradiado à solução, tornando mais rápida a redução do Fe^{3+} em Fe^{2+} e, conseqüentemente formam-se mais radicais, contribuindo para uma maior taxa de remoção do COT.

A Figura 3.8 acima indica que durante os primeiros 10 minutos de reação não é verificado efeito na remoção do COT para diferentes valores de potência, apresentando similares taxas iniciais de reação. Este fato pode ser explicado, de acordo com Pérez^b et al., 2002, levando-se em consideração dois fatores:

(a) a taxa inicial de remoção do COT se deve principalmente à reação de Fenton escuro, que apresenta uma velocidade maior que as reações foto-Fenton e depende basicamente da concentração de Fe^{2+} e da concentração de peróxido de hidrogênio (Kang et al., 1999), não sofrendo influência da luz UV irradiada;

(b) a concentração de Fe^{2+} é claramente o reagente limitante e espera-se uma mesma velocidade inicial de reação, desde que o Fe^{2+} esteja disponível no meio reacional.

Porém diferenças significativas são observadas em longos tempos de reação, no qual a redução fotoquímica dos íons Fe^{3+} torna-se importante para o desempenho

do processo foto-Fenton. Após 60 minutos de reação, foram obtidas as seguintes porcentagens de mineralização: (1) 35,6 % para o processo com 0 W, também conhecido como o processo Fenton; (2) 43,1 % para o processo com 80 W; (3) 56,7 % para o processo com 120 W; (4) 66,2 % para 240 W; (5) 74,5 % para 400 W; (6) 85,5 % para 480 W; (7) 87,1 % para 560 W e (8) 87,2 % para 640 W.

O percentual de remoção do COT dos 8 ensaios foi calculado através da Eq. 3.2.

$$\text{Percentual de degradação (\%)} = \left(1 - \frac{\text{COT}_{ij}}{\text{COT}_{ij,\text{inicial}}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

onde i = potência da lâmpada e j = tempo de reação (neste caso, o tempo de reação analisado foi de 60 minutos), referentes à Tabela 3.5.

Essas porcentagens de mineralização para o tempo reacional de 60 minutos em relação à potência da luz UV (W), nas mesmas condições de operação ($[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; quantidade de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1\text{ mol}$ e $[\text{Fenol}] = 100\text{ mgC.L}^{-1}$), estão indicadas na Figura 3.9.

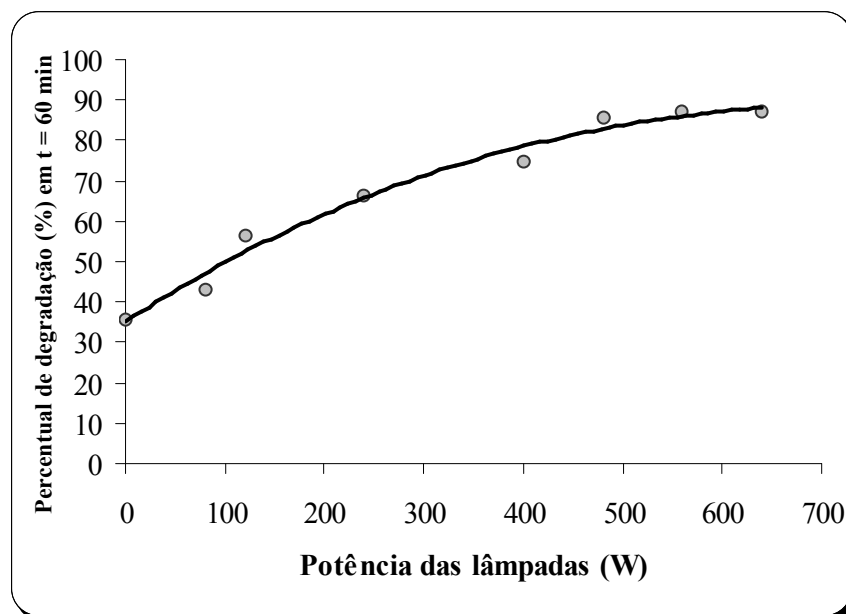


Figura 3.9. Diagrama do percentual de degradação para o tempo reacional de 60 minutos pela potência de radiação (em Watt) nas condições operacionais: $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{ mM}$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 1\text{ mol}$ e $[\text{Fenol}] = 100\text{ mgC.L}^{-1}$

Pode-se verificar na Figura 3.9 que o percentual de degradação aumenta assintoticamente com o aumento da intensidade de radiação da luz UV, chegando a

um percentual de degradação máximo quando a intensidade de radiação atinge a condição de “saturação” de fótons. Neste caso, observa-se a “saturação” de fótons em 480 W que corresponde a 12 lâmpadas fluorescentes. Para intensidades de radiação maiores que a saturação, o percentual máximo é mantido constante.

A curva espectral da lâmpada fluorescente de luz negra (*SYLVANIA*) que foi utilizada no reator multilâmpada está representada na Figura 3.10. A Figura 3.11 mostra a transmitância do borossilicato que é o material que constitui o tubo de vidro utilizado no reator. Essa figura indica que a transmitância do borossilicato começa em aproximadamente 300 nm, coincidindo com o início da curva espectral da lâmpada fluorescente utilizada.

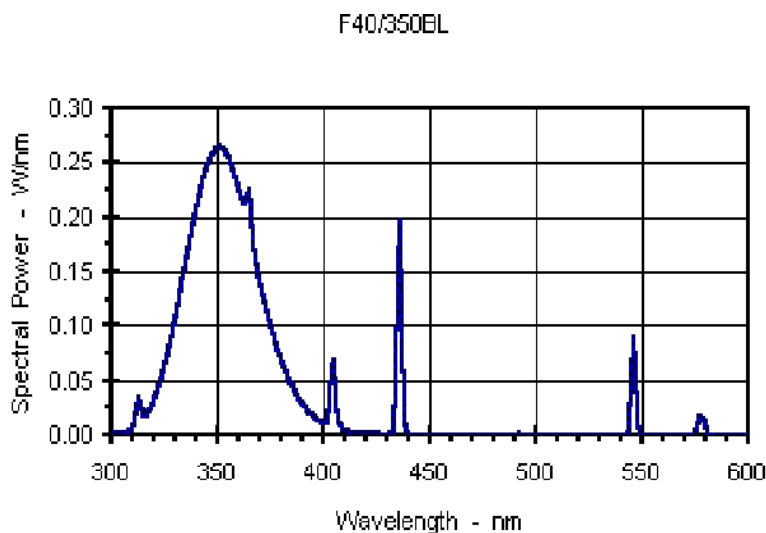


Figura 3.10. Curva espectral da lâmpada fluorescente de luz negra *SYLVANIA*

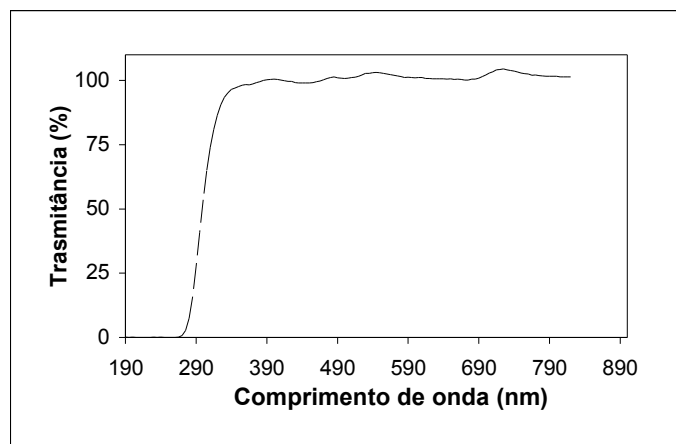


Figura 3.11. Transmitância do borossilicato

A partir de medidas de absorvância pelo espectrofotômetro foram calculadas as concentrações de Fe^{2+} formadas durante a reação, utilizando uma curva de calibração. A Figura 3.12 mostra a concentração de Fe^{2+} com o tempo de reação.

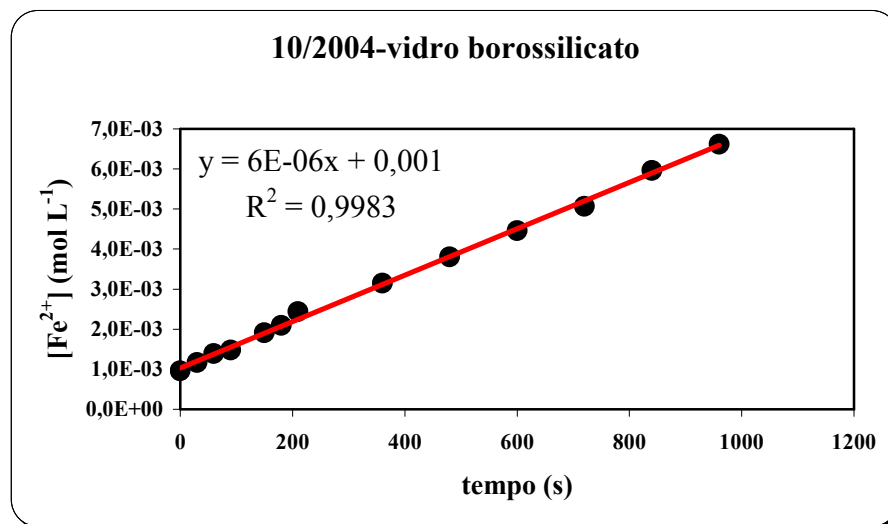


Figura 3.12. Comportamento da formação de Fe^{2+} durante a reação actinométrica

Através dos cálculos das Eqs. 4A a 14A do Apêndice A, foi obtido o fluxo de fótons para o sistema fotoquímico em questão. O valor obtido foi de $9,06 \cdot 10^{18}$ fótons. s^{-1} .

3.3.2. Conclusões

A possibilidade de variar a potência da luz UV no reator permitiu o estudo da influência da intensidade de radiação UV sobre a degradação do fenol pelo processo foto-Fenton. Os dados experimentais permitiram concluir que quanto maior o número de lâmpadas utilizadas no processo de degradação, ou seja, quanto maior a potência de luz UV irradiada no sistema, maior foi a taxa de degradação do fenol, podendo-se dizer que a aplicação do processo com um número maior de lâmpadas consiste em um menor tempo de reação necessária para a remoção do COT. Entretanto, deve-se considerar também que ao atingir a condição de saturação de fótons, não ocorre mais o aumento da taxa de degradação, sendo constatada a saturação de fótons com o acionamento de 12 lâmpadas para as determinadas condições operacionais. Por esta razão, prosseguimos os seguintes estudos de processos de degradação de fenol utilizando 12 lâmpadas fluorescentes de luz UV.

3.4. EFEITO DA DISTRIBUIÇÃO GEOMÉTRICA DAS LÂMPADAS

Como observado no item anterior, o número de lâmpadas fluorescentes de luz UV acionadas no reator influencia a taxa de remoção do COT. Porém não foi possível afirmar se a degradação do fenol sofreria a influência da distribuição geométrica das lâmpadas no reator. Portanto, dando continuidade ao estudo do reator multilâmpada, este item aborda a observação do efeito da configuração das lâmpadas: (1) configuração simétrica – as lâmpadas acionadas estão separadas por uma mesma distância entre si; (2) configuração assimétrica.

Este efeito foi verificado através da comparação entre ensaios que utilizam as mesmas condições de operação ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; quantidade de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$ e $[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$) e a mesma potência de radiação UV (mesma quantidade de lâmpadas fluorescentes acionadas no reator), variando apenas a distribuição geométrica das lâmpadas).

Foram realizadas duas comparações em relação à distribuição geométrica das lâmpadas. A primeira comparação apresentou degradações do fenol com a quantidade de 3 lâmpadas acionadas, totalizando uma potência de 120 W, cujas configurações adotadas estão apresentadas na Figura 3.13 (a) e (b).

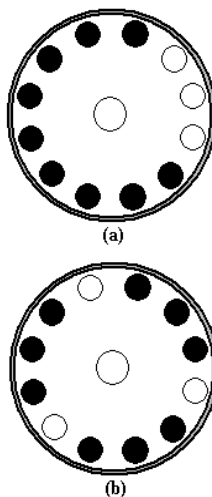


Figura 3.13. Distribuição geométrica de 3 lâmpadas acionadas: (a) lâmpadas em configuração assimétrica e (b) lâmpadas em configuração simétrica, onde ○: lâmpada acionada e ●: lâmpada apagada

A segunda comparação consistiu em ensaios de degradação do fenol com 6 lâmpadas fluorescentes acionadas no reator (potência de 240 W), apresentando as configurações simétrica e assimétrica, como indicado na Figura 3.14.

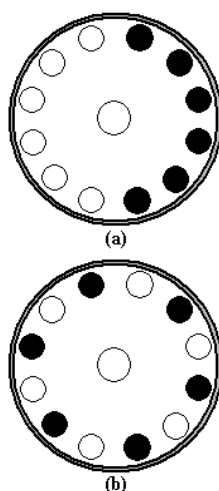


Figura 3.14. Distribuição geométrica de 6 lâmpadas acionadas: (a) lâmpadas em configuração assimétrica e (b) lâmpadas em configuração simétrica, onde ○: lâmpada acionada e ●: lâmpada apagada

3.4.1. Resultados e Discussões

Os resultados da degradação do fenol para as configurações de lâmpadas descritas no item anterior foram apresentados como variação do $COT_{\text{corrigido}}$ em função do tempo de reação, como mostrados na Tabela 3.6, a seguir.

Tabela 3.6. Resultados da degradação do fenol em relação à distribuição geométrica de 3 lâmpadas/120 W (conforme Figura 3.13) e de 6 lâmpadas/240 W (conforme Figura 3.14)

Configuração das lâmpadas	Potência irradiada	$COT_{\text{corr.}} \text{ (mgC.L}^{-1}\text{)}$							
		tempo (min)							
		0	5	10	30	60	90	120	150
Fig. 3.12 (a)	120 W	111,1	79,56	78,06	70,41	58,56	35,55	25,49	16,55
Fig. 3.12 (b)	120 W	113,4	74,69	69,26	61,19	49,14	29,32	17,39	10,58
Fig. 3.13 (a)	240 W	114,9	79	75,61	58,25	37,51	24,05	9,1	7,01
Fig. 3.13 (b)	240 W	113,6	80,61	76,71	60,33	38,39	21,78	13,09	8,63

A representação gráfica da comparação entre os dois tipos de configuração das lâmpadas no reator foi realizada através do comportamento do $COT_{\text{normalizado}}$ em função do tempo de reação. A Figura 3.15 analisa a degradação de 100 mgC.L^{-1} de fenol com relação aos dois tipos de configuração de 3 lâmpadas acionadas (a configuração assimétrica está apresentada na Figura 3.13a e a configuração simétrica está indicada na Figura 3.13b).

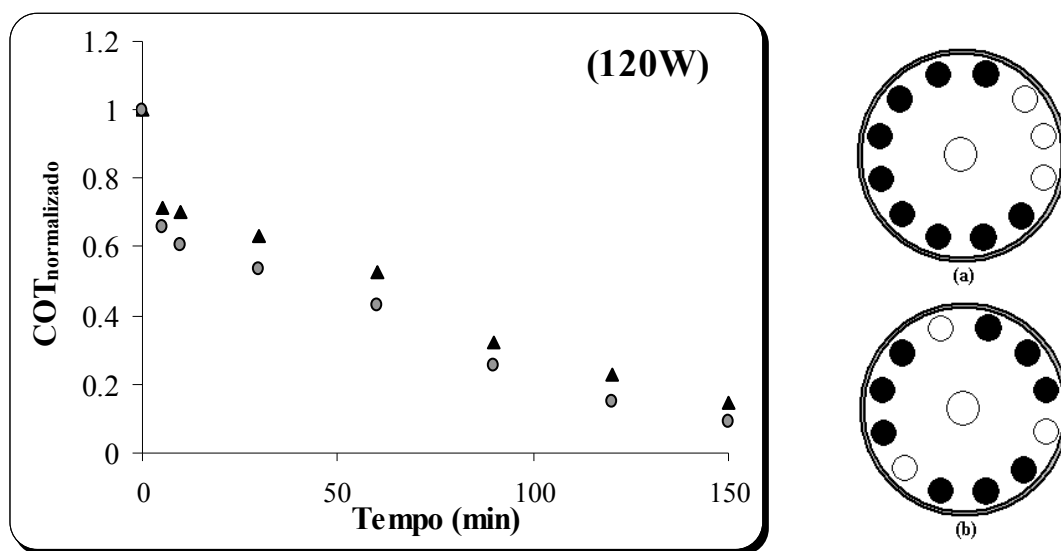


Figura 3.15. Comparação do efeito sobre a degradação do fenol, em relação ao posicionamento de 3 lâmpadas, via processo foto-Fenton ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; quantidade de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$ e $[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC/L}$): ▲ lâmpadas em configuração tipo (a) e ● lâmpadas em configuração tipo (b), conforme as configurações de lâmpadas mostradas acima

A Figura 3.16 mostra a degradação de 100 mgC.L^{-1} de fenol com relação às configurações de 6 lâmpadas (a configuração assimétrica está mostrada na Figura 3.14a e a configuração simétrica, na Figura 3.14b).

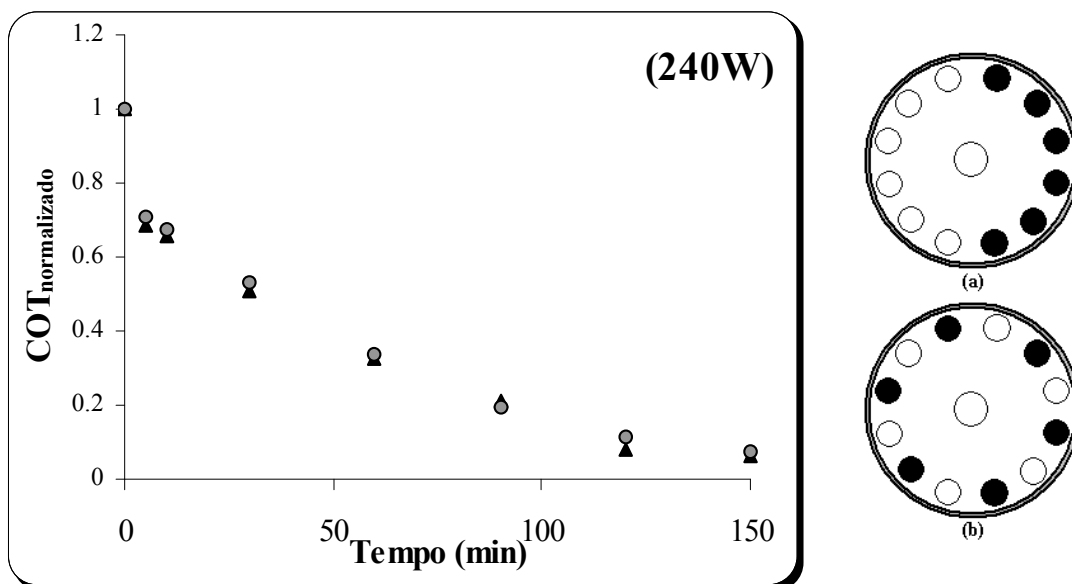


Figura 3.16. Comparação do efeito sobre a degradação do fenol, em relação ao posicionamento de 6 lâmpadas, via processo foto-Fenton ($[Fe^{2+}] = 1 \text{ mM}$; quantidade de $H_2O_2 = 1 \text{ mol}$ e $[Fenol] = 100 \text{ mgC/L}$): ▲ lâmpadas em configuração tipo (a) e ● lâmpadas em configuração tipo (b), conforme as configurações de lâmpadas mostradas acima

Os resultados observados nos gráficos das Figuras 3.15 e 3.16 permitiram verificar que, para as mesmas condições operacionais, o tipo de configuração das lâmpadas não influi de forma significativa na eficiência da degradação do fenol, apresentando comportamentos semelhantes da remoção do COT, tanto para o sistema com 3, quanto para 6 lâmpadas. Esse fato foi observado provavelmente porque a superfície interna espelhada do reator cilíndrico garante uma distribuição homogênea de luz UV por todo o reator, e desta maneira, uma mesma quantidade de irradiação é incidida no tubo de vidro de borossilicato.

3.4.2. Conclusões

O estudo da influência da distribuição geométrica das lâmpadas no interior do reator em relação à degradação do fenol levou à conclusão de que a variação da configuração das lâmpadas não provoca alteração relevante no perfil de remoção da carga orgânica em função do tempo de reação, evidenciando que o reator promove uma distribuição homogênea da radiação UV, pelo menos em torno da região central do reator. O resultado permite, portanto, não haver preocupação em se obter uma simetria na configuração das lâmpadas acionadas no reator.

3.5. EFEITO DO MODO DE ADIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A reação no processo de degradação via foto-Fenton inicia-se quando os reagentes de Fenton (peróxido de hidrogênio e solução de sais de Fe^{2+}) são adicionados no tanque de mistura. Os íons Fe^{2+} são os “catalisadores” da reação de Fenton, se regenerando após a absorção da luz ultravioleta. Segundo Chamarro et al. (2001), há dois fatores importantes que afetam a velocidade de reação de Fenton: a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de Fe^{2+} . A dose de peróxido é importante para obter uma melhor eficiência de degradação, enquanto que a concentração de ferro é relevante para a cinética da reação. Portanto enquanto houver peróxido de hidrogênio no meio reacional, ocorrerá remoção da carga orgânica. Neste contexto, torna-se importante adicionar uma solução de peróxido de hidrogênio numa concentração tal que garanta que o meio reacional sempre contenha peróxido de

hidrogênio até o valor de COT desejado. Através da estequiometria da reação é possível obter a quantidade de peróxido de hidrogênio que permite mineralizar totalmente o fenol na concentração de 100 mgC.L^{-1} . A equação estequiométrica da reação entre o fenol e o peróxido de hidrogênio está indicada na Eq. 3.3.



onde para a completa mineralização de 100 mgC.L^{-1} de fenol, que corresponde a 130 mg.L^{-1} de fenol, são necessários $19,4 \text{ mM}$ ($\sim 20 \text{ mM}$) de peróxido de hidrogênio, que corresponde a $0,2$ moles, para o volume tratado de 10 L .

Por consequência, é interessante a adição de peróxido de hidrogênio numa quantidade maior ou igual a 2 moles. Porém é possível adicionar o peróxido de formas distintas. Uma delas é a adição total do peróxido de hidrogênio no início da reação, juntamente com a solução de Fe^{2+} , como descrito por Fallmann et al. (1999). El-Morsi et al. (2002) aplicou outra forma de adição do peróxido de hidrogênio, a adição contínua e constante. Também é possível a adição do peróxido de hidrogênio em várias doses adicionadas de tempos em tempos no tanque de mistura.

Este estudo, por conseguinte, consistiu em realizar uma comparação da taxa de degradação do fenol em relação ao tipo de adição do peróxido no tanque de mistura: (1) adição da solução de peróxido de hidrogênio em 4 doses iguais de $28,3 \text{ mL}$ (totalizando uma adição de 113 mL , correspondente a uma quantidade total de 1 mol de peróxido de hidrogênio no tanque de mistura), de 30 em 30 minutos de reação; (2) adição total do peróxido de hidrogênio (113 mL) no início da reação; (3) adição contínua de peróxido de hidrogênio durante 2 horas (na vazão determinada de $1,55 \cdot 10^{-5} \text{ L.s}^{-1}$).

3.5.1. Procedimento Experimental

Os ensaios deste estudo consistiram em tratar soluções contendo fenol numa concentração inicial de 100 mgC.L^{-1} .

Foram utilizadas as seguintes condições experimentais: 1 mM de solução aquosa do sal de Fe^{2+} , 1 mol de peróxido de hidrogênio e 6 lâmpadas fluorescentes de luz UV em configuração simétrica (conforme Figura 3.14b), obtendo-se 240 W de potência total.

O procedimento experimental de carregamento do tanque de mistura com a solução de fenol, ajuste de pH, circulação do efluente e coleta de amostras foi análogo ao descrito no item 3.1.4. Após acionar as 6 lâmpadas em configuração simétrica, foram adicionadas simultaneamente a solução de Fe^{2+} (diluída em um balão de 100 mL) inteiramente e a solução de H_2O_2 . Em um primeiro ensaio, a solução de 113 mL de peróxido de hidrogênio (1 mol) foi dividida em quatro doses iguais de 28,3 mL, sendo que a primeira dose foi adicionada no início da reação, iniciando-se então, o tempo de reação. As outras três doses de peróxido de hidrogênio foram adicionadas nos tempos de 30, 60 e 90 minutos de reação. No segundo ensaio houve a adição total do peróxido, 113 mL, simultaneamente com a solução de ferro no início da reação. E finalmente, no terceiro ensaio, a adição do peróxido foi realizada de forma contínua durante 2 horas de reação, através da utilização de uma bomba peristáltica na vazão determinada de 56 mL.h^{-1} . O efluente foi recirculado ao reator por um período de 150 minutos de reação e durante este período foram coletadas amostras que foram analisados quanto ao carbono orgânico total (COT).

3.5.2. Resultados e Discussões

O estudo do efeito do tipo de adição do peróxido de hidrogênio em relação à eficiência de degradação de fenol foi realizado pela comparação da taxa de remoção do COT entre os 3 ensaios. A Tabela 3.7 apresenta os valores de $\text{COT}_{\text{corrigido}}$ em função do tempo de reação para as degradações com os 3 modos de adição do peróxido, cujas condições de operação foram: concentração inicial de 100 mgC.L^{-1} de fenol, 1 mol de H_2O_2 e concentração de 1 mM de Fe^{2+} .

Tabela 3.7. Resultados da degradação do fenol pelo processo foto-Fenton, em relação a 3 processos de adição do H_2O_2

Ensaio	Tipo de adição do H_2O_2	$\text{COT}_{\text{corr.}} (\text{mgC.L}^{-1})$							
		Tempo (min)							
		0	5	10	30	60	90	120	150
1	Em 4 partes	113,6	80,61	76,71	60,33	38,39	21,78	13,09	8,63
2	Completa	117,7	82,05	71,9	49,53	25,52	15,32	13,4	9,86
3	Contínua	112,7	100,6	89,89	66,42	44,48	27,76	16,83	12,38

Os resultados apresentados na Tabela 3.7 foram normalizados e graficamente representados, como mostra a Figura 3.17.

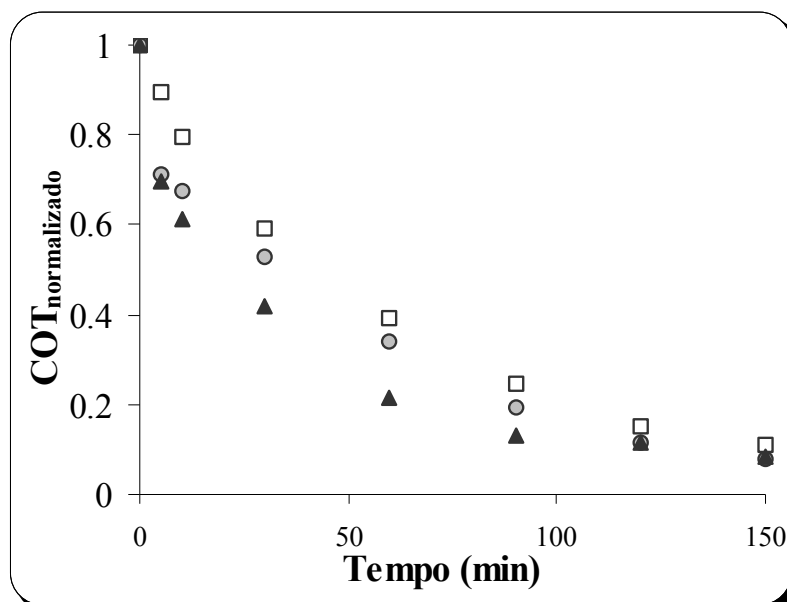


Figura 3.17. Análise do efeito da forma de adição do H_2O_2 na degradação do fenol via processo foto-Fenton ($[Fe^{2+}] = 1 \text{ mM}$; quantidade de $H_2O_2 = 1 \text{ mol}$ e $[Fenol] = 100 \text{ mgC/L}$): ● Adição do H_2O_2 em 4 partes; ▲ Adição completa do H_2O_2 no início da reação e □ Adição contínua do H_2O_2 por uma bomba peristáltica

Foi verificado que até cerca de 100 minutos de reação, a adição total do peróxido no início da reação (ensaio 2) contribuiu para uma maior taxa de degradação do fenol, seguido da adição do peróxido em 4 partes (ensaio 1) e por fim a adição contínua do peróxido (ensaio 3), apesar de no final de 150 minutos de reação, os valores de COT removido dos 3 ensaios terem sido muito parecidos entre si (ver figura 3.17). Essa maior taxa de degradação do fenol observada no ensaio 2 deve-se à existência de uma maior quantidade de H_2O_2 para reagir com os íons Fe^{2+} no início, gerando mais rapidamente radicais hidroxila, que por sua vez, degradam o composto orgânico. Os valores de COT dos 3 ensaios no final da reação praticamente se igualaram, porém isso não ocorre necessariamente pelo fato da quantidade total de H_2O_2 adicionada nos três ensaios ter sido a mesma. Os radicais hidroxila formados não reagem apenas com o composto orgânico, podem ocorrer também reações secundárias com o Fe^{2+} por exemplo, provocando um maior consumo do radical $\bullet OH$.

3.5.3. Conclusões

Os resultados indicaram que há diferença na taxa de degradação do fenol, em relação ao tipo de adição de H₂O₂ adotado, sendo que a maior taxa foi observada com a adição completa do H₂O₂ no início da reação. Isso leva ao interesse de se ter muito peróxido no início da reação para promover uma maior velocidade da reação de Fenton. Contudo problemas foram observados na adição total do peróxido no início da reação: a) ocorrência de reações secundárias indesejáveis, quando há alta carga orgânica, alta concentração de H₂O₂ e radiação suficiente e b) houve formação de muitas bolhas no tanque de mistura logo após a adição do peróxido de hidrogênio, devido à sua decomposição em O₂, o que provoca cavitação na bomba de circulação do efluente, causando transtornos operacionais. Por estes motivos, optou-se por adotar a adição do peróxido em 4 partes iguais nos ensaios seguintes.

3.6. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe²⁺

Segundo Arslan e Balcioğlu, 1999, a aplicação simultânea da radiação UV e os reagentes de Fenton apresenta um efeito sinérgico na degradação do fenol, à medida que o efeito positivo da remoção do COT é observado com o aumento da concentração dos reagentes de Fenton. No entanto, um fator que deve ser considerado consiste no fato de que um excesso de íons Fe²⁺ pode prejudicar a eficiência do processo foto-Fenton devido à ocorrência de reações entre essa espécie com alguns radicais intermediários, como o radical •OH, provocando uma competição pelos radicais hidroxila entre os reagentes de Fenton e o composto orgânico a ser degradado (Torrades et al., 2003; Pérez^a et al., 2002), como indicado na Eq. 3.4.



cuja constante de velocidade de reação é $k = 3,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Kang^a et al., 2002)

Jayson et al., 1969 propuseram uma reação entre o Fe²⁺ e um radical intermediário (•O₂H), apresentada na Eq. 3.5, seguida de sua constante de velocidade de reação.



$$k = 1,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ (Kang}^a \text{ et al., 2002 / Jayson et al., 1969)}$$

Levando-se em consideração as afirmações apresentadas anteriormente foram realizados experimentos comparativos da degradação do fenol pelo processo foto-Fenton, variando a concentração de Fe^{2+} (1 mM e 3 mM), utilizando-se as mesmas condições de operação para as outras variáveis: concentração de fenol, quantidade de H_2O_2 adicionada e potência irradiada.

3.6.1. Procedimento Experimental

O procedimento experimental foi empregado conforme o item 3.1.4. As condições experimentais adotadas para a degradação de 100 mgC.L^{-1} de fenol no primeiro ensaio foram: 1 mM de solução aquosa de Fe^{2+} , uma solução contendo 1 mol de peróxido de hidrogênio (adicionadas em 4 partes iguais, de 30 em 30 minutos) e 12 lâmpadas fluorescentes de luz UV, obtendo-se 480 W de potência total. Para o segundo ensaio, as condições experimentais para a degradação de 100 mgC.L^{-1} de fenol foram: 3 mM de solução aquosa de sal de Fe^{2+} , uma solução contendo 1 mol de peróxido de hidrogênio (adicionadas em 4 partes iguais, de 30 em 30 minutos) e 12 lâmpadas fluorescentes de luz UV, obtendo-se 480 W de potência total.

3.6.2. Resultados e Discussões

A variação do COT corrigido (medido em mgC.L^{-1}), em função do tempo de reação (em minutos), para os 2 ensaios de degradação, está apresentada na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Resultados da degradação do fenol, via processo foto-Fenton com diferentes concentrações de Fe^{2+}

Ensaio	Concentração de Fe^{2+}	$\text{COT}_{\text{corr.}} (\text{mgC.L}^{-1})$							
		Tempo (min)							
		0 min	5 min	10 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
1	1 mM	111,3	83,08	76,78	45,54	16,11	14,27	8,76	5,1
2	3 mM	115,1	79,95	74,76	57,62	37,13	24,86	18,02	12,61

A Figura 3.18 compara os dois ensaios de degradação do fenol, em relação ao perfil da remoção do COT em função do tempo de reação.

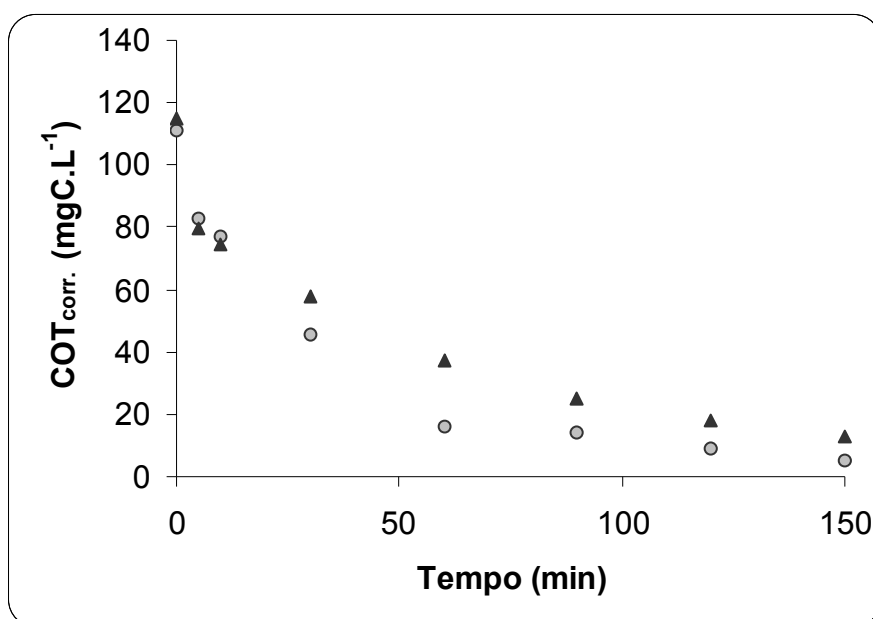


Figura 3.18. Análise do efeito da concentração de Fe^{2+} na degradação do fenol via processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ mol}$; $[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$; 480 W): ● 1 mM de Fe^{2+} ; ▲ 3 mM de Fe^{2+}

Observando-se a Figura 3.18, pode-se concluir que a taxa de degradação do fenol, nessas condições, foi maior quando se utilizou a concentração menor de Fe^{2+} (1 mM) do que com a utilização da maior concentração (3 mM). A eficiência da degradação do fenol aumenta com a concentração de Fe^{2+} até um certo valor, e a partir deste valor de concentração, que se pode dizer que seja a concentração ótima de Fe^{2+} nas condições estudadas, a eficiência torna-se prejudicada. À medida que aumenta a concentração acima da ótima, a eficiência é afetada negativamente, como também foi verificado na pesquisa realizada por Rivas^a et al. (2004).

Esse efeito negativo da concentração de Fe^{2+} é explicado pelas Eqs. 3.4 e 3.5, nas quais o excesso dessa substância pode provocar reações competitivas com os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e com os radicais intermediários ($\bullet\text{O}_2\text{H}$), o que diminui a quantidade de radicais hidroxila disponível para reagir com o composto orgânico, diminuindo a eficiência de degradação do fenol.

3.6.3. Conclusões

O estudo da influência da concentração de Fe^{2+} permitiu a verificação de um efeito negativo na taxa de degradação do fenol quando se tem um excesso da

concentração de Fe^{2+} , devido à possibilidade de ocorrer reações competitivas dessa substância com os radicais hidroxila e/ou com os radicais intermediários. A observação deste comportamento nos levou a prosseguir o estudo da concentração dos reagentes de Fenton através de um planejamento experimental.

4. DEGRADAÇÃO DE FENOL COM REAÇÃO FOTO-FENTON – ESTUDOS EXPERIMENTAIS

Um conjunto de testes preliminares (capítulo 3) mostrou a importância da concentração de Fe^{2+} e da concentração (e forma de adição) do peróxido de hidrogênio. Neste capítulo, apresentam-se os resultados de processo de degradação foto-Fenton, tendo como variáveis as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 . Os experimentos realizados neste capítulo foram realizados baseando-se em um projeto de experimentos.

O planejamento experimental geralmente é o mais eficiente para estimar os efeitos de várias variáveis simultaneamente, e permite construir um modelo estatisticamente significativo de um fenômeno, realizando uma série mínima de experimentos bem escolhidos. Os planejamentos fatoriais são muito utilizados para este propósito por serem econômicos e fáceis de serem aplicados, além de garantir uma boa resposta das informações.

Os resultados experimentais foram analisados e modelados empregando os métodos de superfície de resposta. A metodologia da superfície de resposta consiste em um grupo de técnicas usadas no estudo empírico de relações entre uma ou mais respostas medidas (Box et al., 1978).

O principal problema do planejamento experimental é decidir o padrão dos pontos do planejamento que revelarão aspectos da situação de interesse.

Há um grande número de planejamentos experimentais clássicos adaptados para vários tipos de problemas. Neste caso, para o estudo de duas variáveis, foi escolhido o planejamento fatorial 2^2 ampliado tipo “estrela” (*central composite design*). As variáveis estudadas foram a concentração de Fe^{2+} e a quantidade adicionada de H_2O_2 na degradação de 100 mgC.L^{-1} .

O esquema do planejamento em “estrela” para duas variáveis está representado na Figura 4.1.

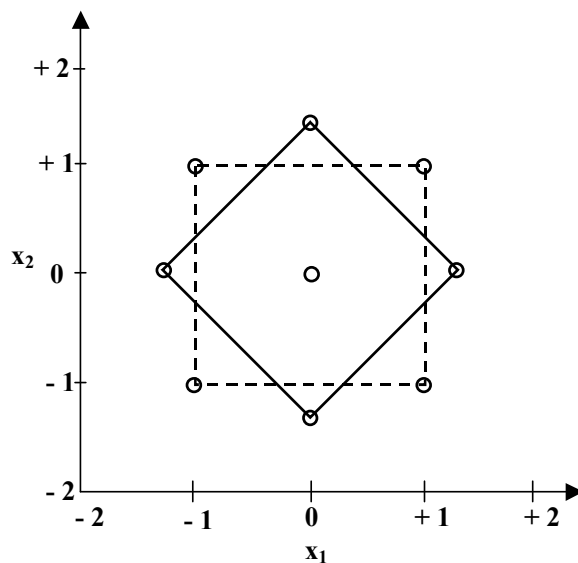


Figura 4.1. Planejamento em estrela para duas variáveis codificadas

Com isto, pode-se obter uma região ótima destas variáveis a partir da superfície de resposta construída com base nos ajustes realizados para um modelo quadrático, cuja expressão geral, para duas variáveis, está indicada na Eq. 4.1:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 \quad (4.1)$$

onde b_{ij} são os parâmetros do modelo polinomial quadrático, que representam o efeito de cada variável e o efeito das interações entre elas (efeito sinérgico); x_1 e x_2 são os fatores (níveis) codificados ($-\sqrt{2}$; -1 ; 0 ; $+1$; $+\sqrt{2}$) das variáveis: $[\text{Fe}^{2+}]$ e quantidade de H_2O_2 adicionada, respectivamente, e y é o fator resposta que representa a porcentagem de COT removido após um determinado tempo de reação.

A determinação dos níveis em valores reais da variável concentração de Fe^{2+} foi realizada da seguinte maneira:

- Inicialmente foram escolhidos os valores reais do nível mínimo e do nível máximo da variável concentração de Fe^{2+} .

- Com estes dois valores, foi possível obter um sistema de equações lineares, mantendo-se a proporção entre os valores codificados e os valores reais para x_1 (concentração de Fe^{2+}), através do seguinte sistema:

$$\begin{cases} -\sqrt{2} = a \cdot x_{1(-\sqrt{2})} + b \\ \sqrt{2} = a \cdot x_{1(\sqrt{2})} + b \end{cases}$$

onde $x_{1(-\sqrt{2})}$ é o nível mínimo da variável concentração de Fe^{2+} em valor real

$x_{1(\sqrt{2})}$ é o nível máximo da variável concentração de Fe^{2+} em valor real

a é o coeficiente angular da reta

b é o coeficiente linear da reta

- Os coeficientes a e b foram calculados através da resolução do sistema de equações.
- Tendo-se os coeficientes da equação linear, foi possível obter os valores reais dos níveis -1 ; 0 e $+1$.

Já a determinação dos níveis em valores reais da variável quantidade de H_2O_2 seguiu o seguinte procedimento:

- Inicialmente foram determinados os valores reais do nível central e do nível mínimo (quantidade estequiométrica de H_2O_2 que oxida o fenol, conforme a Eq. 3.3) da variável quantidade de H_2O_2 .
- Foi obtido então um sistema de equações lineares, mantendo-se a proporção entre os valores codificados e os valores reais para x_2 (quantidade de H_2O_2), através do seguinte sistema:

$$\begin{cases} -\sqrt{2} = a \cdot x_{2(-\sqrt{2})} + b \\ 0 = a \cdot x_{2(0)} + b \end{cases}$$

onde $x_{2(-\sqrt{2})}$ é o nível mínimo da variável quantidade de H_2O_2 em valor real

$x_{2(0)}$ é o nível central da variável quantidade de H_2O_2 em valor real

a é o coeficiente angular da reta

b é o coeficiente linear da reta

- Os coeficientes a e b foram calculados através da resolução do sistema de equações.
- Tendo-se os coeficientes da equação linear, foi possível obter os valores reais dos níveis -1 ; $+1$ e $+\sqrt{2}$.

Para estudar o desempenho do reator fotoquímico desenvolvido, em altas concentrações, outra série de experimentos da degradação do fenol a 500 mgC.L^{-1} foi realizada, aplicando a mesma metodologia prévia de planejamento fatorial tipo “estrela”.

4.1. EXPERIMENTOS COM EFLUENTES COM 100 mgC. L^{-1} DE FENOL

De acordo com a Figura 3.17, foi verificado que o aumento da concentração de Fe^{2+} de 1 mM para 3 mM provocou um efeito negativo na taxa de degradação, e deste modo, foi possível concluir que a concentração ótima de Fe^{2+} (concentração que promove a maior eficiência de remoção do COT) seria provavelmente um valor menor que 3 mM . Essa observação nos levou à determinação de 3 mM como o nível máximo da faixa da variável concentração de Fe^{2+} a ser estudada neste planejamento experimental. O nível mínimo da concentração de Fe^{2+} do planejamento foi determinado pelo limite de emissão de ferro especificado pela legislação ambiental da CETESB. No Estado de São Paulo, foi estabelecido o limite de 15 mg/L ($0,268 \text{ mM}$) para concentração de ferro solúvel em efluentes descarregados na rede coletora de esgotos seguida de tratamento (Decreto nº 8468). Utilizando-se esse valor de Fe^{2+} , não necessitaria um pós-tratamento para a remoção do ferro em excesso no sistema. Segundo a CETESB, o ferro não se constitui em um agente tóxico, mas traz problemas para o abastecimento público de água, confere cor e sabor à água, provoca manchas em roupas e utensílios sanitários e desenvolve depósitos em canalizações e de ferro-bactérias, provocando a contaminação biológica da água na rede de distribuição.

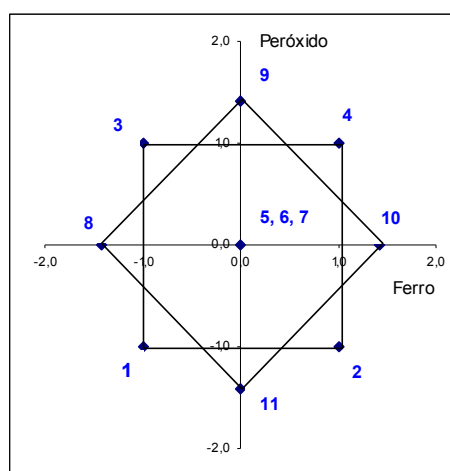
Em relação aos níveis da variável quantidade em moles de H_2O_2 , foi estabelecido o nível mínimo de acordo com o valor estequiométrico de peróxido que reage exatamente com 100 mgC.L^{-1} de fenol (Eq. 3.3), que corresponde a 20 mM de

H₂O₂ (0,2 mol). O nível máximo do peróxido de hidrogênio foi determinado como dez vezes o nível mínimo, equivalente a 2 moles.

A Tabela 4.1 mostra os valores absolutos e os níveis codificados das variáveis: concentração de Fe²⁺ e quantidade de H₂O₂, referentes ao planejamento em “estrela” da Figura 4.1, para a degradação de 100 mgC.L⁻¹ de fenol.

Tabela 4.1. Planejamento experimental tipo “estrela” para duas variáveis

Ensaio	[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mols)	x_1	x_2	y (%)
1	0,668	0,4636	-1	-1	y_1
2	2,6	0,4636	1	-1	y_2
3	0,668	1,7364	-1	1	y_3
4	2,6	1,7364	1	1	y_4
5	1,634	1,1	0	0	y_5
6	1,634	1,1	0	0	y_6
7	1,634	1,1	0	0	y_7
8	0,268	1,1	$-\sqrt{2}$	0	y_8
9	1,634	2	0	$+\sqrt{2}$	y_9
10	3	1,1	$+\sqrt{2}$	0	y_{10}
11	1,634	0,2	0	$-\sqrt{2}$	y_{11}



x_1 refere-se ao nível codificado de [Fe²⁺], x_2 ao nível codificado do número de mols de H₂O₂ e y ao percentual de remoção de COT em 60 minutos de reação ([Fenol] = 100 mgC.L⁻¹)

O planejamento experimental tipo “estrela” consiste de 11 ensaios, incluindo as três repetições do ponto central (nível de Fe²⁺ = 0 e nível de H₂O₂ = 0), correspondentes aos ensaios 5, 6 e 7 (Tabela 4.1).

4.1.1. Procedimento Experimental

As condições experimentais adotadas para a degradação de 100 mgC.L⁻¹ de fenol variaram de acordo com os níveis de Fe²⁺ (0,268 mM – 3 mM) e de H₂O₂ (0,2 mol – 2 moles), descritos na Tabela 4.1. Em todos os ensaios do planejamento foram utilizadas 12 lâmpadas fluorescentes de luz UV, totalizando uma potência de 480 W.

O procedimento experimental para cada ensaio consiste em inicialmente carregar o tanque de mistura com um volume determinado de água destilada (volume

necessário para totalizar um volume de 10 L de solução, incluindo o volume das soluções de fenol, de sal de ferro e de peróxido de hidrogênio). Acionou-se a bomba de circulação com uma vazão de aproximadamente 450 L.h^{-1} , iniciando-se a circulação da água ao reator. O fenol, dissolvido em um balão de 100 mL, foi introduzido no tanque de mistura e o pH da solução foi ajustado a aproximadamente 3,0, através da adição de ácido sulfúrico concentrado. O efluente do tanque de mistura foi monitorado através de um termômetro digital e de um pHmetro. Após o sistema atingir regime permanente, foi coletada a amostra inicial, com o auxílio de uma seringa. Em seguida, foram acionadas as 12 lâmpadas do reator e então, foram adicionadas simultaneamente a solução de Fe^{2+} (diluída em um balão de 100 mL) e uma parte da solução de H_2O_2 (a quantidade total de peróxido de hidrogênio a ser adicionada no tanque de mistura foi dividida em quatro partes iguais, sendo a primeira parte adicionada no início da reação), iniciando-se então, o tempo de reação. As outras três doses de peróxido de hidrogênio foram adicionadas nos tempos de 30, 60 e 90 minutos de reação. O efluente foi recirculado ao reator por um período de 180 minutos de reação e durante este período foram coletadas amostras que foram analisados quanto ao carbono orgânico total (COT).

4.1.2. Resultados e Discussões

Os ensaios com as condições experimentais obtidos a partir do planejamento experimental foram realizados de forma aleatória e os valores do COT corrigido (mgC.L^{-1}) em função do tempo de reação (minutos) estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Resultados dos ensaios conforme as condições mostradas na Tabela 4.1 ([Fenol] = 100 mgC.L⁻¹)

Ensaio	COT _{corr.} (mgC.L ⁻¹)								
	Tempo de reação								
	0 min	5 min	10 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min
1	117,7	93,34	83,06	66,26	21,31	8,01	6,5	6,67	6,72
2	114,9	91,38	83,13	44,77	41,08	22,86	17,54	17,64	10,09
3	114,6	84,6	82,22	48,17	23,1	13,13	3,64	-2,6	8,06
4	108,5	76,48	70,29	54,94	32,82	22,81	15,19	12,21	10,56
5	107,8	79,25	71,18	47,71	23,97	13,96	10,01	7,73	9,59
6	107,5	75,96	70,15	46,89	22,2	13,51	8,65	8,27	8,67
7	106,2	76,16	71,51	48,22	22,9	13,53	9,64	8,93	7,64
8	104,8	88,23	85,79	69,99	47,36	27,58	15,32	11,02	7,61
9	106,3	81,91	71,78	48,37	20,42	11,03	11,75	9,02	2,31
10	110,6	84,59	80,16	62,8	39,05	26,17	13,13	16,2	7,38
11	100,6	94,3	95,24	93,8	67,27	30,1	19,12	8,77	8,75

Os resultados de degradação de fenol mostrados na Tabela 4.2 foram representados na Figura 4.2 de COT em função do tempo de reação.

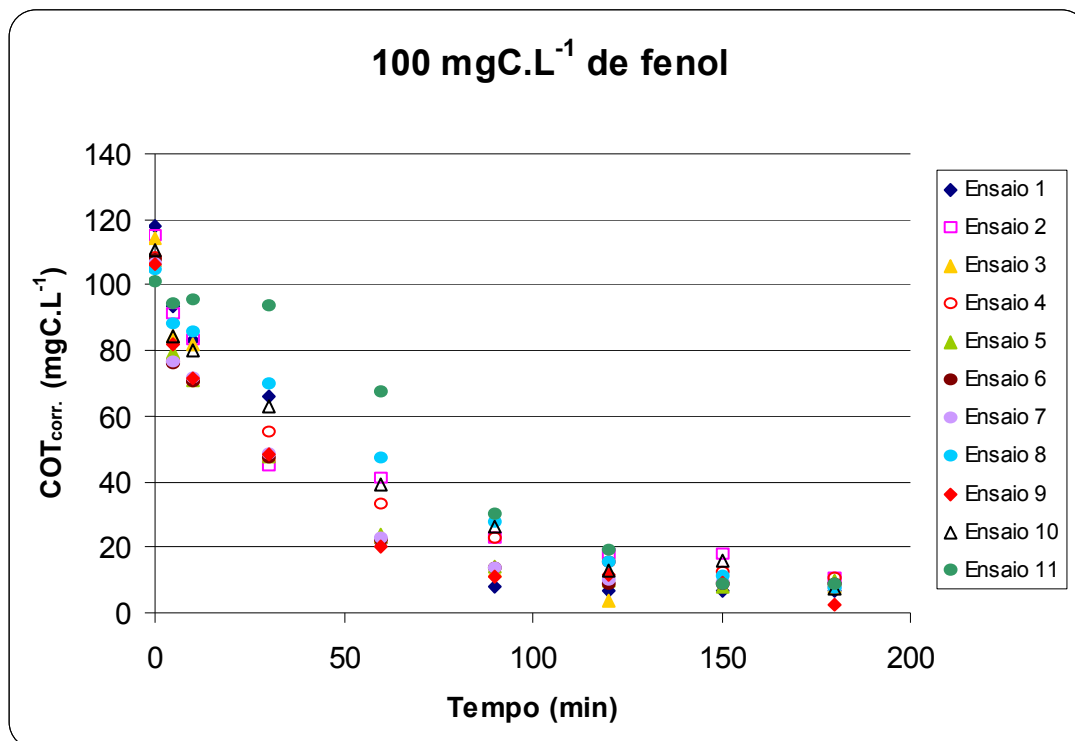


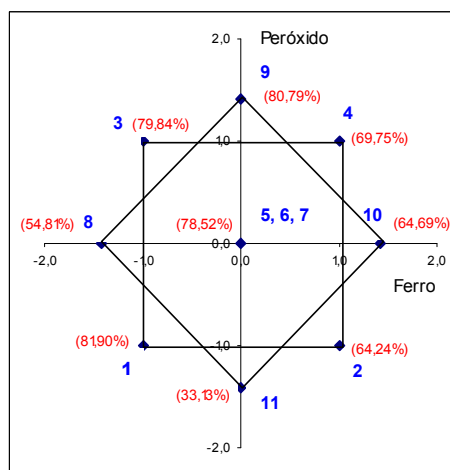
Figura 4.2. Comportamento do COT com o tempo de reação para os 11 ensaios realizados ([Fenol] = 100 mgC.L⁻¹)

A partir dos valores de COT da Tabela 4.2, foram calculados os valores de y (fator resposta do planejamento, representado pelo percentual de remoção do COT no tempo de 60 minutos de reação) através da Eq. 3.2 (apresentada no item 3.3.1), para os 11 ensaios do planejamento, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.3.

O fator resposta foi determinado para o tempo de 60 minutos de reação porque foi observado na Figura 4.2 que neste tempo de reação os ensaios apresentaram entre si diferença significativa em relação ao COT.

Tabela 4.3. Valores do fator resposta (y) da degradação do composto orgânico dos 11 ensaios do planejamento experimental ($[Fenol] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$)

Ensaio	$[Fe^{2+}]$ (mM)	$[H_2O_2]$ (mols)	x_1	x_2	y (%)
1	0,668	0,4636	-1	-1	81,90
2	2,6	0,4636	+1	-1	64,24
3	0,668	1,7364	-1	+1	79,84
4	2,6	1,7364	+1	+1	69,75
5	1,634	1,1	0	0	77,77
6	1,634	1,1	0	0	79,35
7	1,634	1,1	0	0	78,43
8	0,268	1,1	$-\sqrt{2}$	0	54,81
9	1,634	2	0	$+\sqrt{2}$	80,79
10	3	1,1	$+\sqrt{2}$	0	64,69
11	1,634	0,2	0	$-\sqrt{2}$	33,13



Os percentuais de remoção do $COT_{corr.}$, apresentados na Tabela 4.3, permitiram analisar os efeitos da concentração de Fe^{2+} e da quantidade adicionada de H_2O_2 .

4.1.2.1. Efeito da Concentração de Fe^{2+}

O efeito da concentração de Fe^{2+} pode ser observado através de comparações entre ensaios de mesmo nível de H_2O_2 , por exemplo, os ensaios 1 e 2 mostram o efeito do Fe^{2+} para o nível -1 de H_2O_2 , os ensaios 3 e 4 indicam o efeito do Fe^{2+} para o nível $+1$ de H_2O_2 e os ensaios 5, 8 e 10 apresentam o efeito do Fe^{2+} para o nível 0 de H_2O_2 , lembrando que o valor do ponto central foi representado pela média dos ensaios 5, 6 e 7. Gráficamente, essas comparações estão representadas na Figura 4.3.

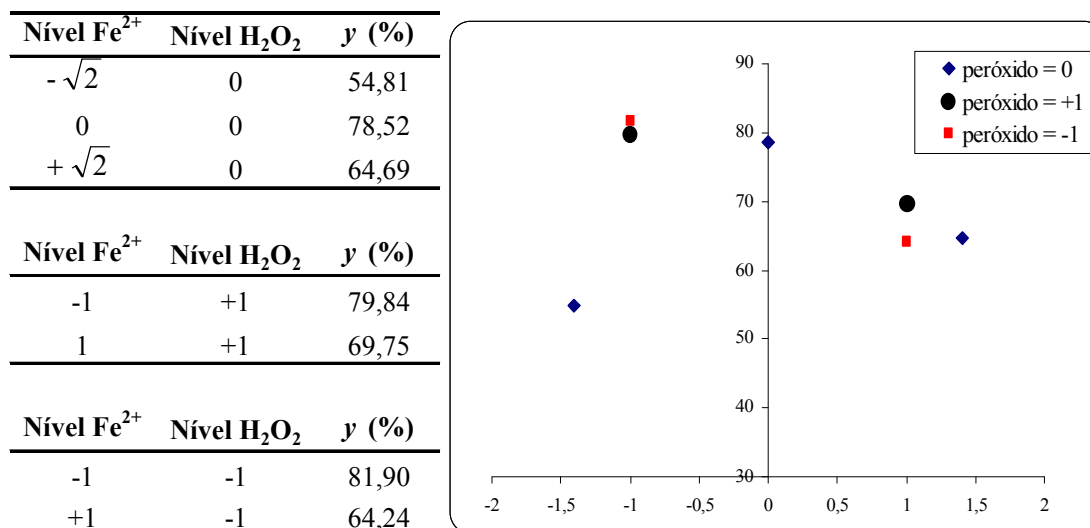


Figura 4.3. Efeito da concentração de Fe²⁺ na degradação de 100 mgC.L⁻¹ de fenol

Para o nível de H₂O₂ igual a 0, verificamos que o aumento da concentração de Fe²⁺ do nível de -√2 a 0 provocou um efeito positivo na degradação do fenol, porém o aumento da concentração de Fe²⁺ do nível de 0 a +√2 causou um efeito negativo.

Uma das causas desse efeito negativo da concentração de Fe²⁺ é que o excesso dessa substância pode provocar reações competitivas com os radicais hidroxila (•OH) e/ou com os radicais intermediários (•O₂H), de acordo com as Eqs. 3.4 e 3.5, o que diminui a quantidade de radicais hidroxila disponível para reagir com o composto orgânico, diminuindo a eficiência de degradação do fenol.

Uma outra possível causa é a obtenção de uma solução escura, turva e opaca quando é utilizada grande quantidade de Fe²⁺ no sistema, e a absorção da luz UV pela solução do efluente ocorre em uma região limitada do reator.

4.1.2.2. Efeito da Quantidade Adicionada de H₂O₂

O efeito da quantidade de H₂O₂ adicionada foi observado através de comparações entre ensaios de mesmo nível de Fe²⁺, por exemplo, os ensaios 2 e 4 mostram o efeito do H₂O₂ para o nível +1 de Fe²⁺, os ensaios 1 e 3 indicam o efeito do H₂O₂ para o nível -1 de Fe²⁺ e os ensaios 5, 9 e 11 apresentam o efeito do H₂O₂ para o nível 0 de Fe²⁺. A representação das comparações está indicada na Figura 4.4.

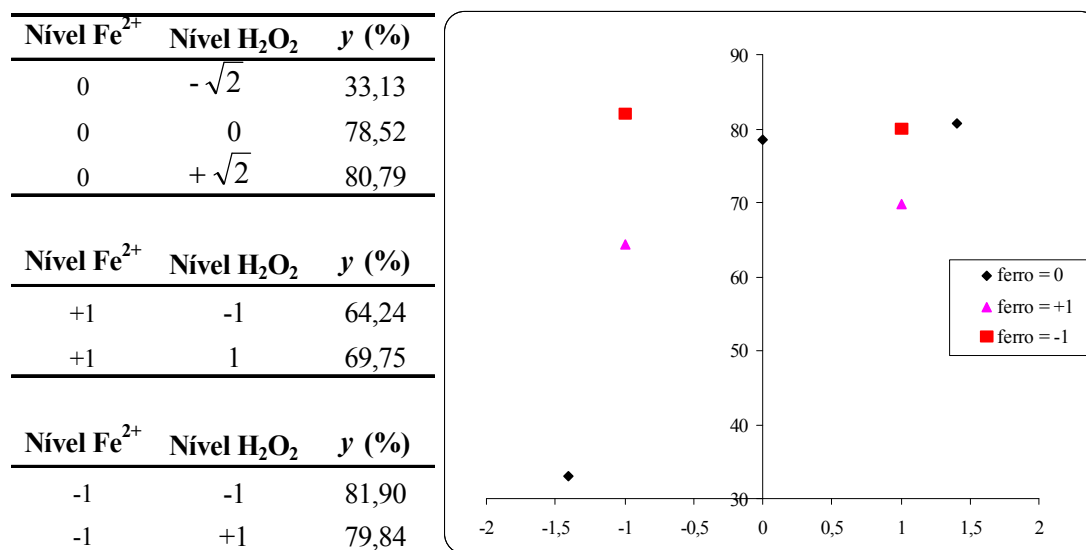


Figura 4.4. Efeito da quantidade de H₂O₂ na degradação de 100 mgC.L⁻¹ de fenol

Para o nível de Fe²⁺ igual a 0, foi observado efeito positivo da degradação do fenol com o aumento do número de moles de H₂O₂. No entanto, para o nível de Fe²⁺ igual a -1 verificou-se um efeito negativo com o aumento do nível de H₂O₂.

O efeito negativo observado com o aumento do número de moles de H₂O₂ pode ser explicado pela adição de excesso de oxidante, provocando uma reação entre o peróxido em excesso com os radicais hidroxila livres, através da Eq. 4.2.



cuja constante de velocidade de reação é $k = 2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Kang^a et al., 2002)

Como resultado, o radical hidropoxila ($\bullet\text{O}_2\text{H}$), pode ser produzido. Esses radicais hidropoxila são muito menos reativos que os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e parecem não contribuir para a degradação oxidativa do composto orgânico (Chu et al., 2005). Além disso, podem ocorrer reações em série de consumo de radicais que eventualmente reduzem a capacidade oxidativa (Celin et al., 2003), de acordo com a Eq. 4.3 e sua constante de velocidade de reação.



$k = 1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Kang^a et al., 2002)

4.1.2.3. Superfície de Resposta

Os resultados obtidos da Tabela 4.3 permitiram ajustar um modelo matemático (Eq. 4.1) ao processo de degradação de 100 mgC.L⁻¹ de fenol, via sistema foto-Fenton. Os coeficientes do modelo polinomial, b_{ij} , foram calculados através do *software* MATLAB 6, cujo método de obtenção dos coeficientes consiste no método dos mínimos quadrados, por meio de matrizes.

A Eq. 4.4 mostra a notação matricial para os n ensaios do planejamento experimental, considerando p parâmetros do modelo.

$$\eta = X \beta \quad (4.4)$$

onde η é o vetor ($n \times 1$) dos valores esperados para a resposta, X é a matriz ($n \times p$) das variáveis independentes, e β é o vetor ($p \times 1$) dos parâmetros.

Considerando-se que x_1, x_2, \dots, x_p são as colunas de X , as equações normais.

$$x'_1 (y - \hat{y}) = 0, \quad x'_2 (y - \hat{y}) = 0, \quad \dots, \quad x'_p (y - \hat{y}) = 0 \quad (4.5)$$

podem ser escritas sucintamente como a Eq. 4.6.

$$X' (y - \hat{y}) = 0 \quad (4.6)$$

onde X' significa matriz transposta. Aplicando a substituição de $\hat{y} = Xb$ na Eq. 4.7:

$$X' (y - Xb) = 0 \quad \text{ou} \quad X' Xb = X' y \quad (4.7)$$

Supondo que as colunas de X são linearmente dependentes, $X' X$ tem um inverso, chegando-se à expressão:

$$b = [X' X]^{-1} X' y \quad (4.8)$$

Aplicando este método dos mínimos quadrados por matrizes no planejamento experimental para 100 mgC.L⁻¹, tem-se:

$$X' X = \begin{pmatrix} n & \Sigma x_1 & \Sigma x_2 & \Sigma (x_1 x_2) & \Sigma x_1^2 & \Sigma x_2^2 \\ \Sigma x_1 & \Sigma x_1^2 & \Sigma (x_1 x_2) & \Sigma [x_1 (x_1 x_2)] & \Sigma x_1^3 & \Sigma (x_1 x_2^2) \\ \Sigma x_2 & \Sigma (x_1 x_2) & \Sigma x_2^2 & \Sigma [x_2 (x_1 x_2)] & \Sigma (x_1^2 x_2) & \Sigma x_2^3 \\ \Sigma (x_1 x_2) & \Sigma [x_1 (x_1 x_2)] & \Sigma [x_2 (x_1 x_2)] & \Sigma (x_1 x_2)^2 & \Sigma [x_1^2 (x_1 x_2)] & \Sigma [x_2^2 (x_1 x_2)] \\ \Sigma x_1^2 & \Sigma x_1^3 & \Sigma (x_1^2 x_2) & \Sigma [x_1^2 (x_1 x_2)] & \Sigma x_1^4 & \Sigma (x_1^2 x_2^2) \\ \Sigma x_2^2 & \Sigma (x_1 x_2^2) & \Sigma x_2^3 & \Sigma [x_2^2 (x_1 x_2)] & \Sigma (x_1^2 x_2^2) & \Sigma x_2^4 \end{pmatrix}$$

$$X' y = \begin{pmatrix} \Sigma y \\ \Sigma (y x_1) \\ \Sigma (y x_2) \\ \Sigma [(y \cdot (x_1 x_2))] \\ \Sigma (y x_1^2) \\ \Sigma (y x_2^2) \end{pmatrix}$$

em que x_1 e x_2 são os valores codificados dos níveis de concentração de Fe²⁺ e do número de moles de H₂O₂, respectivamente.

$$\begin{pmatrix} 11 & 0 & 0 & 0 & 8 & 8 \\ 0 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 \\ 8 & 0 & 0 & 0 & 12 & 4 \\ 8 & 0 & 0 & 0 & 4 & 12 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{12} \\ b_{11} \\ b_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 764,709 \\ -13,764 \\ 70,858 \\ 7,564 \\ 534,733 \\ 523,583 \end{pmatrix}$$

Resolvendo-se esta matriz, os parâmetros obtidos para o modelo polinomial foram:

$$b_0 = 78,517; b_1 = -1,7205; b_2 = 8,8573; b_{12} = 1,8909; b_{11} = -5,4893 \text{ e } b_{22} = -6,883$$

E o modelo quadrático ajustado a partir desses parâmetros está representado pela Eq. 4.9.

$$y = 78,517 - 1,7205 x_1 + 8,8573 x_2 + 1,8909 x_1 x_2 - 5,4893 x_1^2 - 6,883 x_2^2 \quad (4.9)$$

Este modelo permite obter algumas informações a respeito do comportamento da degradação de 100 mgC.L⁻¹ de fenol em relação aos reagentes de Fenton. O

parâmetro b_1 (correspondente à variável x_1 , concentração de Fe^{2+}) apresentou um valor negativo, o que significa que a concentração de Fe^{2+} afeta negativamente a eficiência de degradação. Já o parâmetro b_2 (que corresponde à variável x_2 , número de moles de H_2O_2) apresentou um valor positivo, indicando que a quantidade adicionada de H_2O_2 possui um efeito positivo na eficiência de degradação. O parâmetro b_{12} mostrou que a interação entre as duas variáveis apresentou um efeito sinérgico. Os parâmetros b_{11} e b_{22} indicam a concavidade da curva para baixo (parâmetros com sinais negativos), ou seja, há um ponto de máximo tanto para a variável concentração de Fe^{2+} , quanto para o número de moles de H_2O_2 , mostrando que altas concentrações de Fe^{2+} e de H_2O_2 resultam em um decréscimo na porcentagem de remoção do COT.

Através do modelo ajustado para a degradação de 100 mgC.L^{-1} de fenol (Eq. 4.9), foi construída a superfície de resposta via *software* MATLAB 6, apresentando no eixo da ordenada a remoção percentual do COT (em %) no tempo de 60 minutos de reação, e nos eixos das abscissas, as variáveis independentes, concentração de Fe^{2+} e número de moles de H_2O_2 , em valores codificados (Figura 4.5). A vista superior da superfície de resposta está apresentada na Figura 4.6.

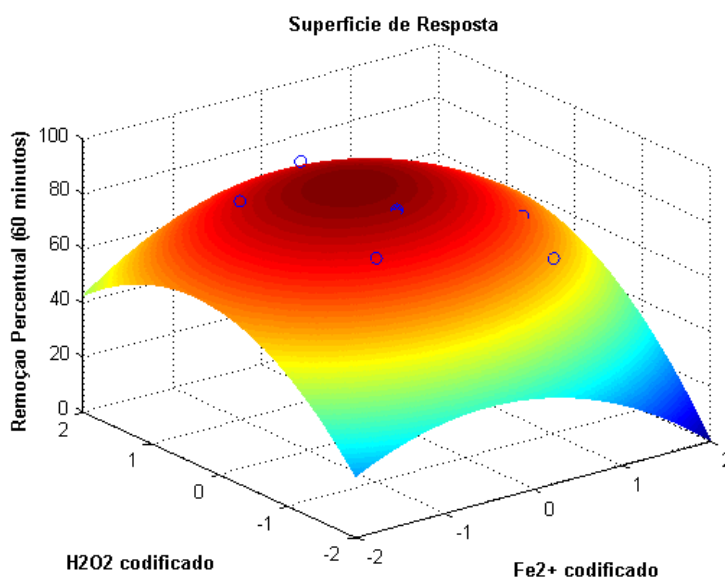


Figura 4.5. Superfície de resposta da porcentagem de remoção do COT em função dos níveis codificados da concentração de Fe^{2+} e da quantidade de H_2O_2 ($[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$)

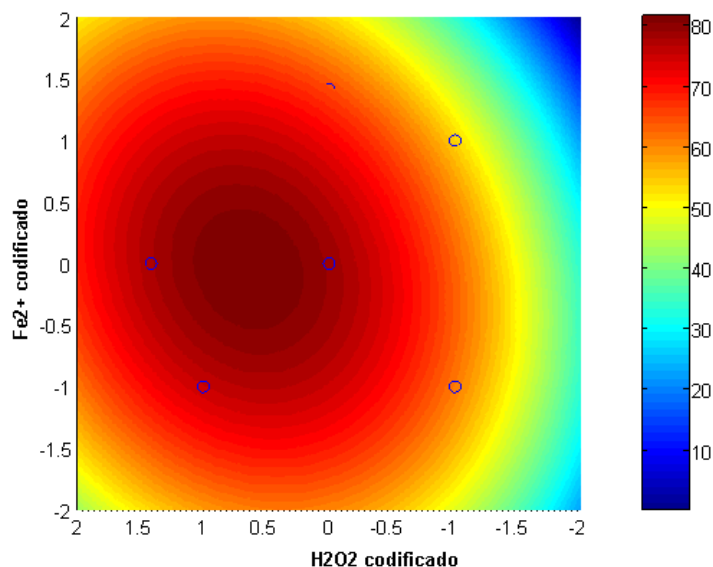


Figura 4.6. Vista superior da superfície de resposta, mostrando as curvas de níveis (a remoção percentual do COT aumenta da região azul para a região vermelha)

A Figura 4.5 mostra o comportamento do processo de degradação de 100 mgC.L^{-1} de fenol, Eq. 4.9) e a Figura 4.6 possibilita saber a região de maior remoção percentual do COT, o que permitiria determinar as condições ótimas da concentração de Fe^{2+} e da quantidade de H_2O_2 .

No entanto, para validar o modelo proposto ao processo, é necessário realizar uma análise estatística. Fez-se então uma comparação entre os valores de y (% de degradação do material orgânico) obtidos pelo modelo polinomial e os valores de y obtidos experimentalmente, para todas as condições experimentais do planejamento em estrela (Tabela 4.4). A diferença entre os valores de y mostrou que principalmente em dois ensaios do planejamento experimental houve uma discrepância significativa entre o resultado obtido pelo modelo e pelo obtido experimentalmente (ensaios 8 e 11, que equivalem aos limites inferiores da condição de concentração de Fe^{2+} e da condição de quantidade de H_2O_2 , respectivamente).

Tabela 4.4. Comparação entre os valores de y (% de remoção do material orgânico no efluente) obtidos experimentalmente e pelo modelo polinomial ($[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$)

Ensaio	x_1	x_2	$y_{exp.} (\%)$	$y_{mod.} (\%)$	$y_{exp.} - y_{mod.}$
1	-1	-1	81,90	60,90	21,00
2	1	-1	64,24	53,68	10,57
3	-1	1	79,84	74,83	5,01
4	1	1	69,75	75,17	-5,42
5	0	0	77,77	78,52	-0,75
6	0	0	79,35	78,52	0,83
7	0	0	78,43	78,52	-0,08
8	$-\sqrt{2}$	0	54,81	69,97	-15,16
9	0	$+\sqrt{2}$	80,79	77,28	3,51
10	$+\sqrt{2}$	0	64,69	65,11	-0,42
11	0	$-\sqrt{2}$	33,13	52,22	-19,09

A um nível de significância de 5%, a análise mostrou que a modelagem do processo através da aplicação da técnica de superfície de resposta não apresentou um satisfatório grau de correlação entre os valores experimentais e os previstos pela equação polinomial. Essa não concordância é refletida pelo baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,45$).

Provavelmente, esse baixo valor foi obtido devido à ampla faixa do domínio experimental estudado (0,268 mM – 3 mM de Fe^{2+} e 0,2 mol – 2 moles de H_2O_2), além da complexidade apresentada pelo processo fotoquímico, dificultando sua modelagem. Apesar disso, o modelo polinomial obtido possibilita a visualização da região onde provavelmente estariam as condições experimentais ótimas (região vermelha da Figura 4.6).

Levando-se em consideração que o ensaio 8 (nível mínimo de H_2O_2) apresenta o valor estequiométrico de H_2O_2 que reage com 100 mgC.L^{-1} de fenol (Eq. 3.3), essa quantidade de peróxido pode não ter sido suficiente para a degradação do composto orgânico, devido à ocorrência de reações secundárias do H_2O_2 com o radical hidroxila, por exemplo. E considerando-se que o ensaio 11 apresenta o nível mínimo de Fe^{2+} , procedeu-se então a uma nova análise estatística, retirando-se esses ensaios de níveis mínimos do planejamento, obtendo-se um novo coeficiente de determinação de 0,97 a um nível de significância de 5%, apresentando uma significativa melhora na

correlação. O resultado dessa análise indica que o modelo polinomial de segunda ordem não consegue prever toda a região de condições experimentais considerada no planejamento experimental.

A partir dessa nova análise estatística, foi obtido um novo modelo polinomial (Eq. 4.10) e uma nova superfície de resposta (Figura 4.7).

$$y = 78,517 - 6,3872 x_1 + 1,4120 x_2 + 1,8909 x_1 x_2 - 3,1717 x_1^2 - 0,6360 x_2^2 \quad (4.10)$$

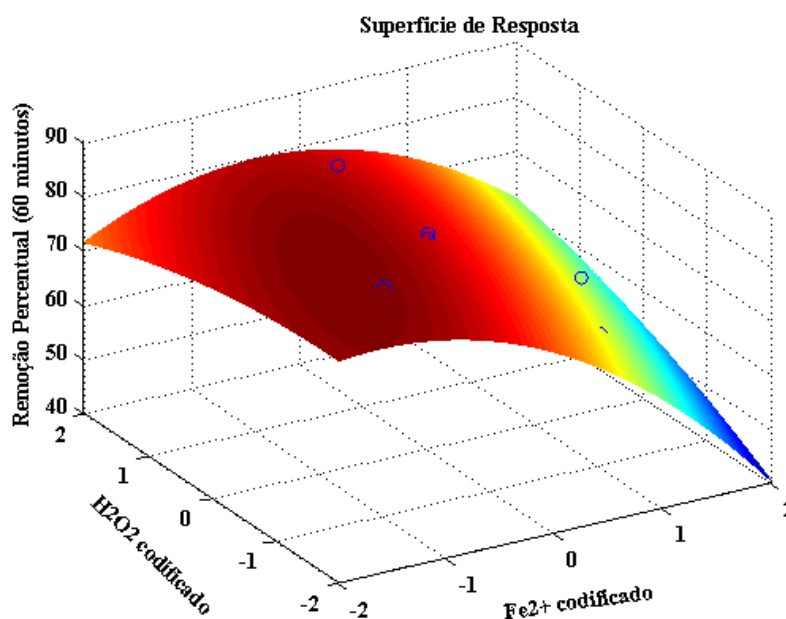


Figura 4.7. Superfície de resposta da remoção percentual do COT em função dos níveis codificados da concentração de Fe^{2+} e da quantidade de H_2O_2 ($[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$), excluindo os ensaios 8 e 11 do planejamento experimental

A partir do novo modelo polinomial obtido, foi realizada uma nova análise da diferença entre os valores de y (% de degradação do composto orgânico) obtidos experimentalmente e os valores de y calculados pelo modelo (Eq. 4.10), retirando-se os ensaios 8 e 11. Essa nova análise está apresentada na Tabela 4.5. Os valores mostram que houve uma significativa redução da diferença entre os valores experimentais e os valores calculados pelo novo modelo obtido.

Tabela 4.5. Comparação entre os valores de y (% de remoção do material orgânico no efluente) obtidos experimentalmente e pelo modelo polinomial, retirando-se os ensaios 8 e 11 do planejamento experimental ($[Fenol] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$)

Ensaio	x_1	x_2	$y_{exp.} (\%)$	$y_{mod.} (\%)$	$y_{exp.} - y_{mod.}$
1	-1	-1	81,90	81,58	0,32
2	1	-1	64,24	65,02	-0,77
3	-1	1	79,84	80,62	-0,77
4	1	1	69,75	71,63	-1,87
5	0	0	77,77	78,52	-0,75
6	0	0	79,35	78,52	0,83
7	0	0	78,43	78,52	-0,08
9	0	$+\sqrt{2}$	80,79	79,24	1,55
10	$+\sqrt{2}$	0	64,69	63,14	1,55

As condições ótimas das variáveis x_1 (concentração de Fe^{2+}) e de x_2 (quantidade de H_2O_2) são obtidas pela aplicação da derivada da Eq. 4.10 em função de x_1 e de x_2 , respectivamente. Como se pode verificar na Figura 4.7, as condições ótimas correspondem ao ponto de máximo da superfície, o que significa considerar que as derivadas nesses pontos são iguais a zero, como se segue:

$$y = 78,517 - 6,3872 x_1 + 1,4120 x_2 + 1,8909 x_1 x_2 - 3,1717 x_1^2 - 0,6360 x_2^2$$

Derivando-se y em função de x_1 e igualando a zero, temos a Eq. 4.11:

$$\frac{dy}{dx_1} = -6,3872 + 1,8909 x_2 - 2 \cdot 3,1717 x_1 = 0 \quad (4.11)$$

Deriva-se também em função de x_2 , obtendo-se a Eq. 4.12.

$$\frac{dy}{dx_2} = 1,4120 + 1,8909 x_1 - 2 \cdot 0,6360 x_2 = 0 \quad (4.12)$$

Das Eqs. 4.11 e 4.12, tem-se então um sistema de 2 equações com 2 incógnitas. Resolvendo-se esse sistema de equações, obtemos as condições ótimas de x_1 e de x_2 , em valores codificados: $x_1 = -1,214$ e $x_2 = -0,695$.

Em valores reais das concentrações temos:

x_1 (concentração ótima de Fe^{2+}) = 0,46 mM

x_2 (quantidade ótima de H_2O_2) = 0,66 mol

que correspondem a uma remoção percentual do COT inicial, em 60 minutos de reação, de 81,4% (valor calculado pelo modelo). Para confirmar esse valor, foi realizado um ensaio experimental adicional, usando as condições ótimas de x_1 e de x_2 , obtendo-se uma remoção de COT de 81,1%, cujo valor se aproxima bem daquele obtido pelo modelo.

Para verificar se todos os efeitos b_{ij} são significativos para o modelo polinomial, foi construído um gráfico de Pareto através do software *STATGRAFICS Plus*, como mostra a Figura 4.8.

Gráfico de Pareto para Remoção Percentual do COT

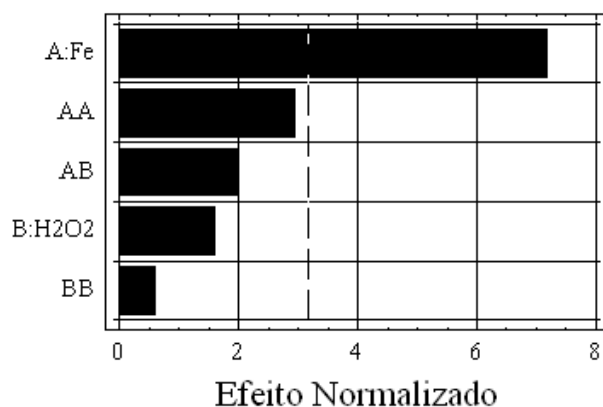


Figura 4.8. Análise dos efeitos das variáveis x_1 e x_2 e de suas interações ($[\text{Fenol}] = 100 \text{ mg.C.L}^{-1}$)

A Figura 4.8 permite verificar que o efeito b_1 da variável concentração de Fe^{2+} é significativo, a um nível de significância de 5%, e a um nível de 10%, os efeitos b_1 e b_{11} (equivalente a x_1^2) são significativos.

4.2. EXPERIMENTOS COM EFLUENTES COM 500 mgC. L⁻¹ DE FENOL

Foram relatados vários trabalhos sobre tratamentos biológicos de efluentes contendo fenol, como Nuhoglu e Alcin (2005), Pazarlioğlu e Telefoncu (2005), viabilizando a aplicação de métodos de biodegradação de fenol. No entanto, algumas pesquisas indicaram que altas concentrações de fenol impediam a biodegradação eficiente do efluente devido ao efeito inibitório provocado pelo fenol (Vinod e Reddy, 2005). Hosseini e Borghei (2005) estudaram o efeito do tempo de retenção hidráulico na eficiência de remoção da DQO (demanda química de oxigênio) e verificaram que a máxima eficiência de remoção da DQO ocorre em uma concentração fenólica de DQO de 400 mg.L⁻¹, sendo que acima desta concentração, a eficiência de remoção da DQO diminui significativamente devido ao efeito inibitório do fenol. Uygur e Kargi (2004) também pesquisaram o efeito inibitório do fenol em tratamento biológico, cujas concentrações variaram de 0 a 600 mg.L⁻¹, e o estudo indicou que o fenol foi quase completamente degradado em concentrações iniciais de fenol abaixo de 400 mg.L⁻¹. Acima dessa concentração, a degradação do fenol não foi completa e o fenol residual causou significativa inibição na remoção de nutrientes.

Levando-se em consideração os resultados obtidos por estes pesquisadores, seria interessante aplicar um pré-tratamento dos efluentes que contêm uma concentração inicial de fenol maior que 400 mgC.L⁻¹, via processo foto-Fenton, reduzindo a toxicidade e/ou aumentando a biodegradabilidade do efluente, para então processar o tratamento biológico (que apresenta menor custo que o tratamento fotoquímico) ao efluente pré-tratado.

Desta maneira, com o intuito de estudar o desempenho do reator multilâmpada para tratamento de efluentes contendo fenol, em alta concentração, um outro planejamento experimental foi realizado para a degradação de 500 mgC.L⁻¹ de fenol, aplicando a mesma metodologia do planejamento fatorial 2² ampliado tipo “estrela” (*central composite design*).

A faixa estabelecida para a variável quantidade de H₂O₂ foi de acordo com o valor estequiométrico de peróxido que reage exatamente com 500 mgC.L⁻¹ de fenol (Eq. 3.3), que corresponde a 1 mol de H₂O₂. O nível máximo do peróxido de hidrogênio foi determinado como seis vezes o nível mínimo, equivalente a 6 moles.

Em relação aos níveis da variável concentração de Fe²⁺ do planejamento experimental, foi determinado como nível mínimo o limite de emissão de ferro

especificado pela legislação ambiental da CETESB (0,268 mM), permitindo verificar a viabilidade de degradação do composto orgânico nessa concentração de Fe^{2+} que não necessita de uma remoção posterior do ferro em excesso. O nível máximo de Fe^{2+} foi especificado através de testes experimentais que consistiram em realizar ensaios com o mesmo nível de peróxido de hidrogênio (nível zero) e mesma potência (480W), variando apenas a concentração de Fe^{2+} . Os resultados destes ensaios foram comparados com a finalidade de verificar algum efeito negativo no percentual de remoção do COT. Essa faixa determinada para a variável concentração de Fe^{2+} permite, então, estudar a região de interesse do planejamento experimental, ou seja, a região ótima da porcentagem de remoção do COT em função da concentração de Fe^{2+} .

4.2.1. Testes Preliminares para a Determinação do Intervalo da Variável Concentração de Fe^{2+} para o Planejamento Experimental da Degradação de 500 mgC.L^{-1} de Fenol

A Tabela 4.6 mostra as condições experimentais dos testes preliminares realizados para a observação do efeito negativo do Fe^{2+} .

Tabela 4.6. Condições experimentais dos ensaios preliminares da degradação de fenol à concentração inicial de 500 mgC.L^{-1}

Ensaio	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	Potência (W)
1	0,804	350	480
2	4,902	350	480
3	9	350	480
4	15	350	480
5	30	350	480

Através desses ensaios preliminares foi determinado o nível máximo da concentração de Fe^{2+} como 30 mM. Deste modo, foram estabelecidas as condições experimentais dos ensaios do planejamento fatorial tipo “estrela”.

4.2.2. Procedimento Experimental

As condições experimentais adotadas para a degradação de 500 mgC.L^{-1} de fenol variaram de acordo com os níveis de Fe^{2+} (0,804 mM – 30 mM) para a mesma quantidade de H_2O_2 (3,5 moles), descritos na Tabela 4.6. Em todos os ensaios do

planejamento foram utilizadas 12 lâmpadas fluorescentes de luz UV, totalizando uma potência de 480 W.

O procedimento experimental para cada ensaio consiste em inicialmente carregar o tanque de mistura com um volume determinado de água destilada (volume necessário para totalizar um volume de 10 L de solução, incluindo o volume das soluções de fenol, de sal de ferro e de peróxido de hidrogênio). Acionou-se a bomba de circulação com uma vazão de aproximadamente 450 L.h^{-1} , iniciando-se a circulação da água ao reator. O fenol, dissolvido em um balão de 200 mL, foi introduzido no tanque de mistura e o pH da solução foi ajustado a aproximadamente 3,0, através da adição de ácido sulfúrico concentrado. O efluente do tanque de mistura foi monitorado através de um termômetro digital e de um pHmetro. Após o sistema atingir regime permanente, foi coletada a amostra inicial, com o auxílio de uma seringa. Em seguida, foram acionadas as 12 lâmpadas do reator e então, foram adicionadas simultaneamente a solução de Fe^{2+} (diluída em um balão de 100 mL) e uma parte da solução de H_2O_2 (a quantidade total de peróxido de hidrogênio a ser adicionada no tanque de mistura foi dividida em quatro partes iguais, sendo a primeira parte adicionada no início da reação), iniciando-se então, o tempo de reação. As outras três doses de peróxido de hidrogênio foram adicionadas nos tempos de 30, 60 e 90 minutos de reação. O efluente foi recirculado ao reator por um período de 210 minutos de reação e durante este período foram coletadas amostras que foram analisados quanto ao carbono orgânico total (COT).

4.2.3. Resultados e Discussões para Ensaio com Concentração Inicial de Fenol = 500 mgC.L^{-1}

Os valores de COT corrigidos (mgC.L^{-1}) em função do tempo (min) para os 5 ensaios preliminares estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Resultados dos 5 ensaios preliminares para a degradação de 500 mgC.L⁻¹

Ensaio	COT _{corr.} (mgC.L ⁻¹)									
	Tempo de reação (min)									
	0	5	10	30	60	90	120	150	180	210
1	521,05	555,38	540,68	529,06	352,66	289,94	234,64	170,24	113,90	63,49
2	499,27	496,58	501,34	495,18	371,00	268,24	185,5	143,64	95,63	78,06
3	529,48	498,96	494,06	482,72	256,34	166,18	152,04	128,83	102,10	68,56
4	548,57	350,14	313,74	284,62	228,2	211,96	222,74	238,56	189,14	163,52
5	558,86	455,06	351,26	343,7	308,14	290,5	264,46	253,26	231,84	218,40

Os resultados da Tabela 4.7 foram representados graficamente na Figura 4.9.

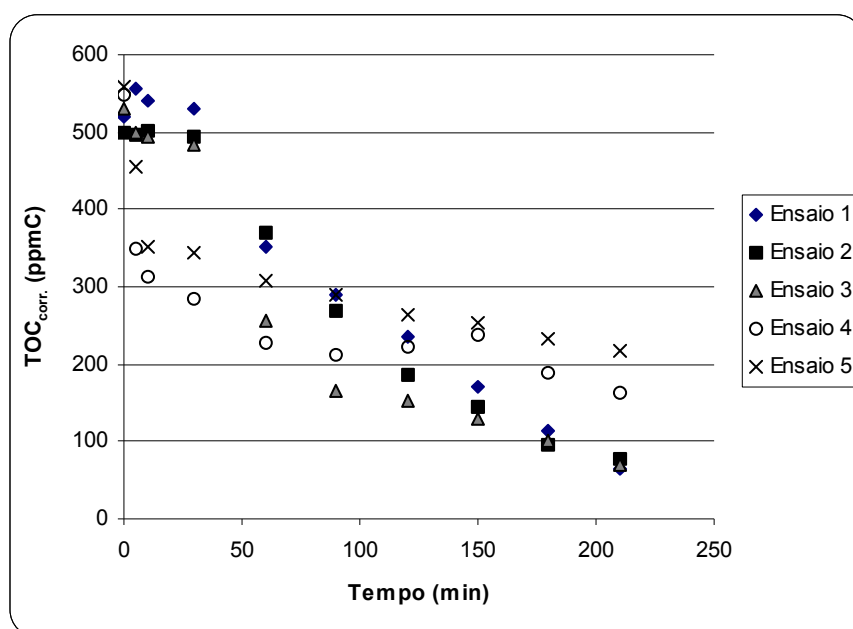


Figura 4.9. Perfil de degradação dos 5 ensaios preliminares para a determinação do domínio da variável concentração de Fe²⁺ para o planejamento experimental de degradação do fenol via processo foto-Fenton (H₂O₂ = 3,5 moles ; [Fenol] = 500 mgC.L⁻¹; 480 W)

O perfil de degradação para os 5 ensaios revela que o aumento da concentração de Fe²⁺ até 9 mM (ensaio 3) aumenta a remoção do COT no final do tempo de reação considerado. Porém, ainda é observado que a taxa de degradação nos primeiros minutos de reação é maior nos ensaios 4 e 5 (maiores concentrações de Fe²⁺) e com o passar do tempo de reação, essa taxa de degradação diminui, tornando-se menor que a taxa de degradação dos ensaios com pouco Fe²⁺. Essa mudança de comportamento com o tempo pode ser explicada pelo fato de que a reação de Fenton, que é completada depois de alguns minutos, beneficia-se com uma grande quantidade

de Fe^{2+} , enquanto que reações competitivas como as Eqs. 3.4 e 3.5, devido à alta concentração da mesma, precisam de mais tempo para se manifestar, e seus efeitos aparecem somente em tempos de reação suficientemente longos, quando ocorre competição com reações mais lentas como Fenton, foto-Fenton, processos fotoquímicos e outros (Pérez^b et al., 2002).

4.2.4. Ensaios do Planejamento Experimental para 500 mgC.L⁻¹ de Fenol

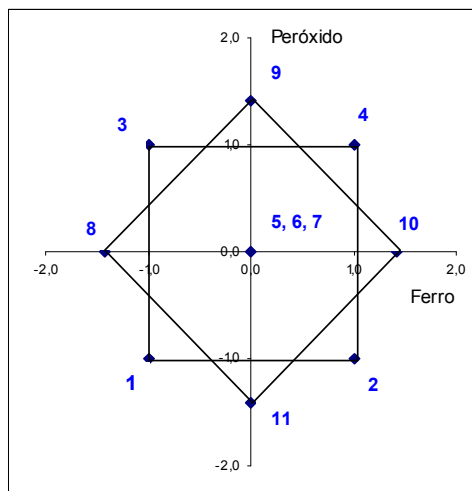
De acordo com as considerações feitas pelos ensaios preliminares para a determinação da faixa da variável concentração de Fe^{2+} a ser estudada, foram especificados os seguintes níveis para as variáveis do planejamento fatorial 2² ampliado tipo “estrela” (*central composite design*) para a degradação de 500 mgC.L⁻¹ de fenol:

- Concentração de Fe^{2+} : 0,268 mM – 30 mM
- Quantidade de H_2O_2 : 1 mol – 6 moles

Os valores reais dos níveis dessas duas variáveis do planejamento foram determinados de acordo com o procedimento descrito neste capítulo (págs. 40 a 42). A Tabela 4.8 indica os níveis das variáveis estudadas no planejamento experimental (concentração de Fe^{2+} e quantidade de H_2O_2) em valores absolutos e codificados, referentes à degradação de 500 mgC.L⁻¹ de fenol. O planejamento experimental tipo “estrela” consiste de 11 ensaios, incluindo as três repetições do ponto central (nível de $\text{Fe}^{2+} = 0$ e nível de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0$), correspondentes aos ensaios 5, 6 e 7.

Tabela 4.8. Condições experimentais de acordo com o planejamento experimental tipo “estrela” para as variáveis: concentração de Fe^{2+} e quantidade de H_2O_2 ([Fenol] = 500 mgC.L^{-1})

Ensaio	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	H_2O_2 (moles)	x_1	x_2	y (%)
1	4,62	1,7322	-1	-1	y_1
2	25,65	1,7322	+1	-1	y_2
3	4,62	5,2678	-1	+1	y_3
4	25,65	5,2678	+1	+1	y_4
5	15,14	3,5	0	0	y_5
6	15,14	3,5	0	0	y_6
7	15,14	3,5	0	0	y_7
8	0,268	3,5	$-\sqrt{2}$	0	y_8
9	15,14	6	0	$+\sqrt{2}$	y_9
10	30	3,5	$+\sqrt{2}$	0	y_{10}
11	15,14	1	0	$-\sqrt{2}$	y_{11}



x_1 refere-se ao nível codificado de $[\text{Fe}^{2+}]$, x_2 ao nível codificado do número de mols de H_2O_2 e y ao percentual de remoção de COT em 120 minutos de reação ([Fenol] = 500 mgC.L^{-1})

4.2.5. Procedimento Experimental

O procedimento adotado para a realização dos ensaios do planejamento experimental para a degradação de 500 mgC.L^{-1} de fenol foi semelhante ao realizado para a degradação de 100 mgC.L^{-1} (apresentado no item 4.1.1), mudando apenas as condições experimentais: 500 mgC.L^{-1} de fenol, os níveis de Fe^{2+} variaram numa faixa entre 0,268 mM e 30 mM e os níveis de H_2O_2 variaram numa faixa entre 1 mol e 6 moles, como apresentados na Tabela 4.8. Em todos os ensaios do planejamento foram utilizadas 12 lâmpadas fluorescentes de luz UV, totalizando uma potência de 480 W.

Nestes ensaios, os efluentes foram recirculados ao reator por um período de 270 minutos de reação, para que fosse possível verificar um perfil da mineralização praticamente completa do fenol.

4.2.6. Resultados e Discussões para Ensaio com Concentração Inicial de Fenol = 500 mgC.L⁻¹

Os ensaios do planejamento experimental foram realizados de forma aleatória e os valores do COT corrigido (mgC.L⁻¹) em função do tempo de reação (minutos) estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Resultados de COT_{corr.} para os 11 ensaios do planejamento experimental ([Fenol] = 500 mgC.L⁻¹)

Ensaio	COT _{corr.} (mgC.L ⁻¹)											
	Tempo de reação											
	0 min	5 min	10 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min	180 min	210 min	240 min	270 min
1	487,71	418,88	415,10	406,00	251,58	195,72	152,60	116,93	83,83	47,12	33,11	23,20
2	517,49	236,62	239,08	239,74	275,40	259,62	241,22	221,01	132,90	188,80	174,67	159,72
3	493,62	517,97	468,44	281,68	177,24	162,96	92,99	63,49	47,92	20,66	36,12	20,17
4	484,56	259,14	273,70	273,84	228,06	202,30	185,50	177,24	164,92	153,86	138,81	128,79
5	485,21	337,82	305,62	255,36	192,78	169,82	163,38	156,94	147,42	127,72	108,64	90,83
6	477,78	334,74	313,46	257,74	214,34	188,02	175,56	167,02	150,78	129,05	109,90	90,57
7	468,59	355,97	288,93	242,33	229,35	187,10	169,98	161,14	141,05	144,64	109,08	93,07
8	543,40	459,20	441,28	424,62	403,76	391,86	379,12	370,72	362,32	350,28	346,36	320,04
9	487,74	229,74	249,90	247,52	187,32	180,60	166,46	151,62	134,71	117,59	100,67	83,87
10	558,86	455,06	351,26	343,70	308,14	290,50	264,46	253,26	231,84	218,40	200,38	182,35
11	490,92	128,60	129,72	132,13	169,82	202,30	184,66	179,48	152,46	119,52	103,43	85,23

Os resultados da Tabela 4.9 foram representados na Figura 4.10 de COT_{corr.}, em mgC.L⁻¹ em relação ao tempo de reação, em minutos.

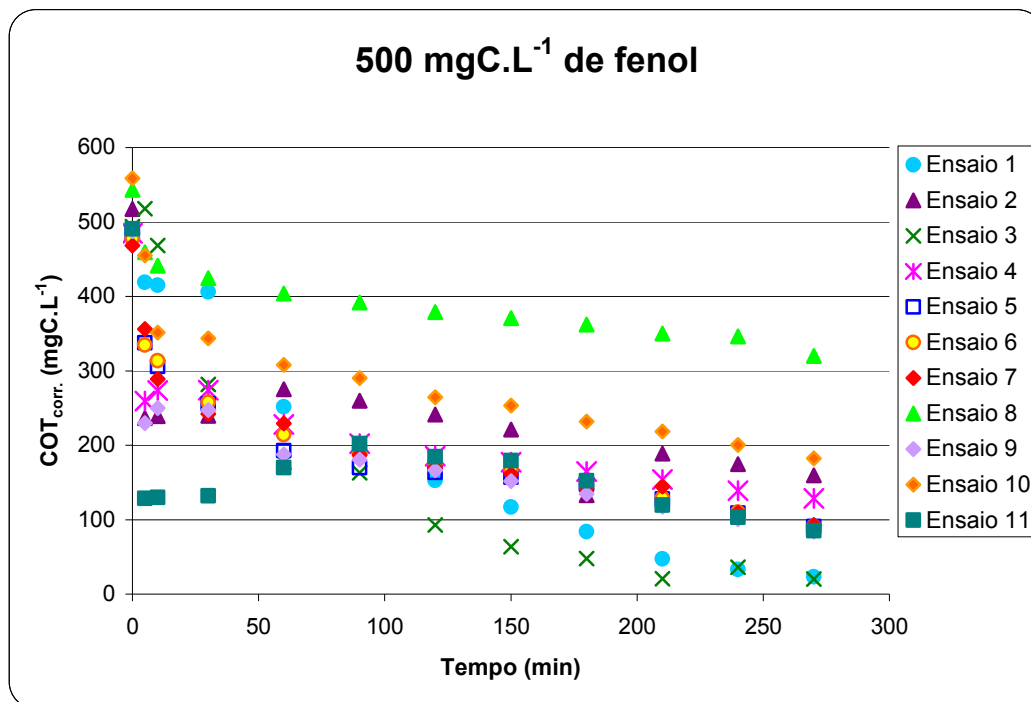


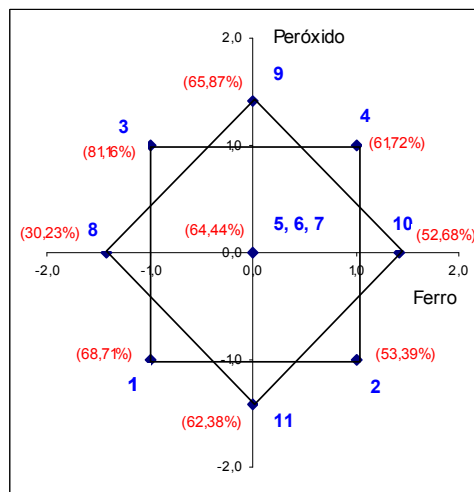
Figura 4.10. Comportamento do COT com o tempo de reação para os 11 ensaios do planejamento em “estrela” ($[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$)

A partir dos valores de COT da Tabela 4.9, foram calculados os valores de y (fator resposta do planejamento, representado pelo percentual de remoção do COT no tempo de 120 minutos de reação) através da Eq. 3.2 (apresentada no item 3.2.4), para os 11 ensaios do planejamento, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.10.

No caso do planejamento experimental para 500 mgC.L^{-1} , o fator resposta foi determinado para o tempo de 120 minutos de reação porque foi observado na Figura 4.10 que neste tempo de reação os ensaios apresentaram diferença significativa em relação ao COT.

Tabela 4.10. Valores do fator resposta (y) da degradação do composto orgânico dos 11 ensaios do planejamento experimental ($[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$)

Ensaio	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	H_2O_2 (moles)	x_1	x_2	y (%)
1	4,62	1,7322	-1	-1	68,71
2	25,65	1,7322	+1	-1	53,39
3	4,62	5,2678	-1	+1	81,16
4	25,65	5,2678	+1	+1	61,72
5	15,14	3,5	0	0	66,33
6	15,14	3,5	0	0	63,26
7	15,14	3,5	0	0	63,73
8	0,268	3,5	$-\sqrt{2}$	0	30,23
9	15,14	6	0	$+\sqrt{2}$	65,87
10	30	3,5	$+\sqrt{2}$	0	52,68
11	15,14	1	0	$-\sqrt{2}$	62,38



Os percentuais de remoção do COT, apresentados na Tabela 4.10, permitiram analisar os efeitos da concentração de Fe^{2+} e da quantidade adicionada de H_2O_2 .

4.2.6.1. Efeito da Concentração de Fe^{2+}

O efeito da concentração de Fe^{2+} pode ser observado através de comparações entre ensaios de mesmo nível de H_2O_2 , por exemplo, os ensaios 1 e 2 mostram o efeito do Fe^{2+} para o nível -1 de H_2O_2 , os ensaios 3 e 4 indicam o efeito do Fe^{2+} para o nível $+1$ de H_2O_2 e os ensaios 5, 8 e 10 apresentam o efeito do Fe^{2+} para o nível 0 de H_2O_2 , lembrando que o valor do ponto central foi representado pela média dos ensaios 5, 6 e 7. Gráficamente, essas comparações estão representadas na Figura 4.11.

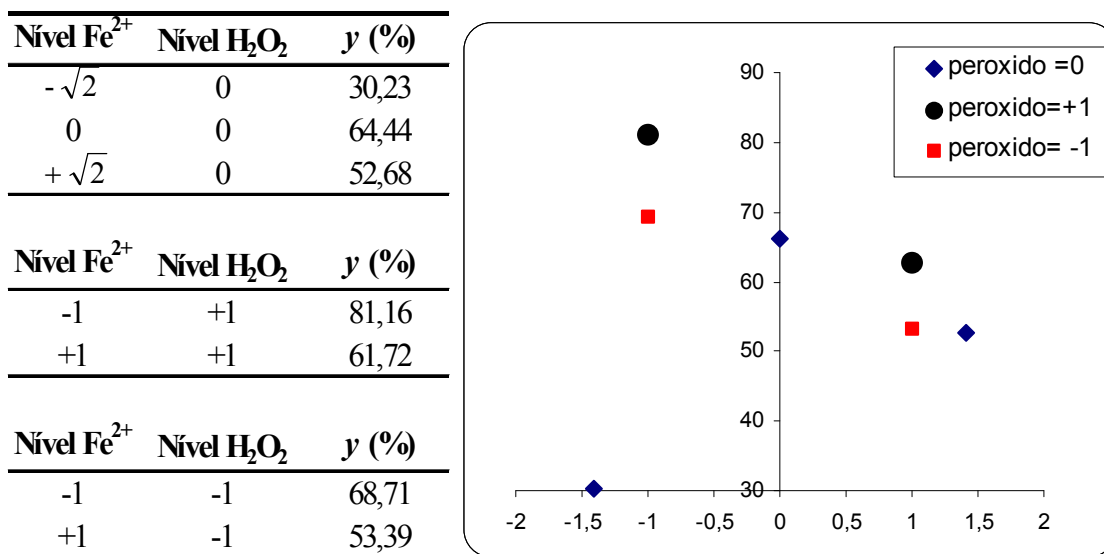


Figura 4.11. Efeito da concentração de Fe²⁺ na degradação de 500 mgC.L⁻¹ de fenol

Para o nível de H₂O₂ igual a 0, foi observado um efeito positivo na degradação do fenol com o aumento da concentração de Fe²⁺ do nível de $-\sqrt{2}$ a 0, porém o aumento da concentração de Fe²⁺ do nível de 0 a $+\sqrt{2}$ causou um efeito negativo.

Como citado no item 3.6, esse efeito negativo da concentração de Fe²⁺ é explicado pelas reações competitivas do Fe²⁺ em excesso com os radicais hidroxila (\bullet OH) e/ou com os radicais intermediários (\bullet O₂H), de acordo com as Eqs. 3.4 e 3.5, o que diminui a quantidade de radicais hidroxila disponível para reagir com o composto orgânico, diminuindo a eficiência de degradação do fenol. Uma outra possível causa é a obtenção de uma solução escura, turva e opaca quando é utilizada grande quantidade de Fe²⁺ no sistema, ocorrendo a absorção da luz UV pela solução do efluente em uma região limitada do reator.

4.2.6.2. Efeito da Quantidade Adicionada de H₂O₂

O efeito da quantidade de H₂O₂ adicionada foi observado através de comparações entre ensaios de mesmo nível de Fe²⁺, por exemplo, os ensaios 2 e 4 mostram o efeito do H₂O₂ para o nível +1 de Fe²⁺, os ensaios 1 e 3 indicam o efeito do H₂O₂ para o nível -1 de Fe²⁺ e os ensaios 5, 9 e 11 apresentam o efeito do H₂O₂ para o nível 0 de Fe²⁺. A representação das comparações está indicada na Figura 4.12.

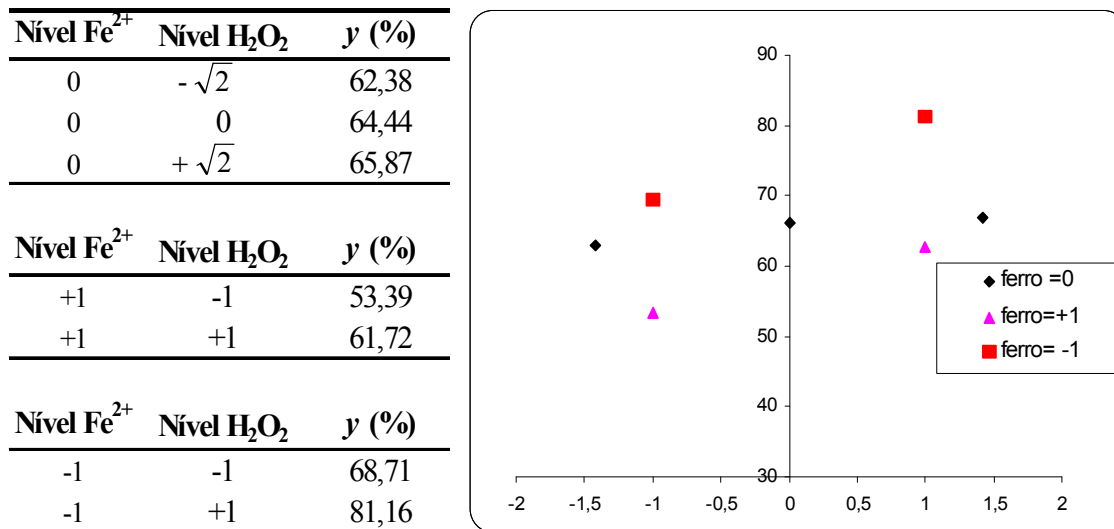


Figura 4.12. Efeito da quantidade de H_2O_2 na degradação de 500 mgC.L^{-1} de fenol

Para o nível de Fe^{2+} igual a 0, não foi observado efeito significativo da degradação do fenol com o aumento do número de moles de H_2O_2 . No entanto, para os níveis de $\text{Fe}^{2+} +1$ e -1 , verificou-se um efeito positivo com o aumento do nível de H_2O_2 .

4.2.6.3. Superfície de Resposta

Através dos resultados da Tabela 4.9, foi ajustado um modelo polinomial ao processo de degradação de 500 mgC.L^{-1} de fenol, via sistema foto-Fenton. Os coeficientes do modelo polinomial, b_{ij} , foram calculados através do *software* MATLAB 6, cujo método de obtenção dos coeficientes consiste no método dos mínimos quadrados, por meio de matrizes (como apresentado no item 4.1.2.3). O modelo quadrático ajustado a partir desses parâmetros está representado pela Eq. 4.13.

$$y = 66,0545 - 0,3307 x_1 + 3,3342 x_2 - 0,5903 x_1 x_2 - 8,9202 x_1^2 + 2,7907 x_2^2 \quad (4.13)$$

O parâmetro b_1 (correspondente à variável x_1 , concentração de Fe^{2+}) apresentou um valor negativo, o que significa que a concentração de Fe^{2+} afeta negativamente a eficiência de degradação. O parâmetro b_2 (que corresponde à variável x_2 , número de moles de H_2O_2) apresentou um valor positivo, indicando que a

quantidade adicionada de H_2O_2 possui um efeito positivo na eficiência de degradação. O parâmetro b_{12} mostrou que a interação entre as duas variáveis apresentou um efeito negativo. O parâmetro b_{11} indica a concavidade da curva para baixo e b_{22} indica a concavidade da curva para cima.

O modelo ajustado para a degradação de 500 mgC.L^{-1} de fenol (Eq. 4.13) permitiu construir a superfície de resposta via *software* MATLAB 6, apresentando no eixo da ordenada a remoção percentual do COT (em %) no tempo de 120 minutos de reação, e nos eixos das abscissas, as variáveis independentes, concentração de Fe^{2+} e número de moles de H_2O_2 , em valores codificados (Figura 4.13). A vista superior da superfície de resposta está apresentada na Figura 4.14.

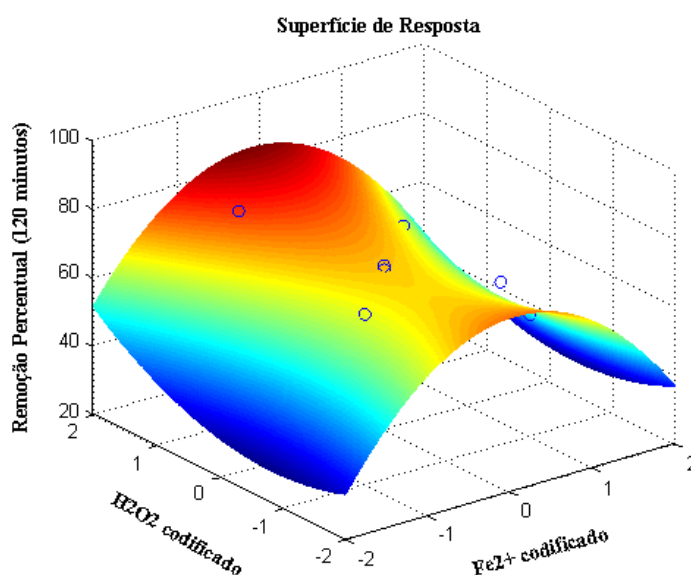


Figura 4.13. Superfície de resposta da remoção percentual do COT em função dos níveis codificados da concentração de Fe^{2+} e da quantidade de H_2O_2 ($[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$)

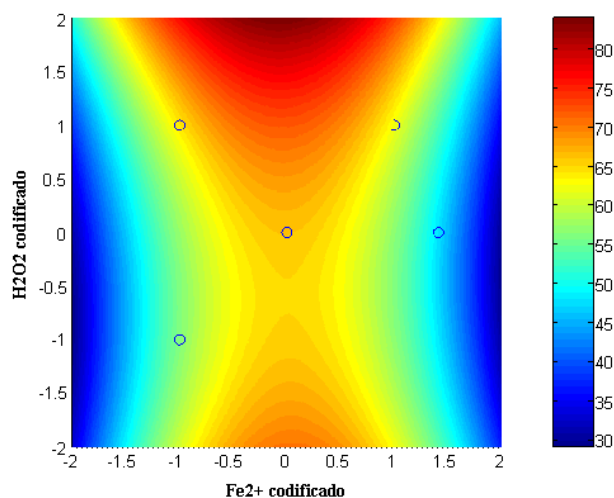


Figura 4.14. Vista superior da superfície de resposta, mostrando as curvas de níveis (a remoção percentual do COT aumenta da região azul para a região vermelha)

Na Tabela 4.11 foi feita uma comparação entre os valores de y (% de degradação do material orgânico) obtidos pelo modelo polinomial e os valores de y obtidos experimentalmente, para todas as condições experimentais do planejamento em estrela.

Tabela 4.11. Comparação entre os valores de y (% de degradação do material orgânico) obtidos experimentalmente e pelo modelo polinomial ($[Fenol] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$)

Ensaio	x_1	x_2	$y_{exp.} (\%)$	$y_{mod.} (\%)$	$y_{exp.} - y_{mod.}$
1	-1	-1	68.71	56.33	12.38
2	1	-1	53.39	56.85	-3.46
3	-1	1	81.16	64.18	16.98
4	1	1	61.72	62.34	-0.62
5	0	0	66.33	66.05	0.28
6	0	0	63.26	66.05	-2.79
7	0	0	63.73	66.05	-2.32
8	$-\sqrt{2}$	0	30.23	48.68	-18.45
9	0	$+\sqrt{2}$	65.87	76.35	-10.48
10	$+\sqrt{2}$	0	52.68	47.75	4.93
11	0	$-\sqrt{2}$	62.38	66.92	-4.54

A diferença entre os valores de y mostrou que o ensaio 8 do planejamento experimental (correspondente ao nível mínimo de Fe^{2+}) apresentou uma significativa discrepância entre o resultado obtido pelo modelo e pelo obtido experimentalmente.

A um nível de significância de 5%, a análise estatística mostrou que a modelagem do processo através da aplicação da técnica de superfície de resposta apresentou um coeficiente de correlação entre os valores experimentais e os previstos pela equação polinomial, de 0,43.

Uma nova análise estatística foi realizada, retirando-se o ensaio 8 do planejamento, que apresenta o nível mínimo de Fe^{2+} , obtendo-se um novo coeficiente de correlação de 0,93 a um nível de significância de 5%, apresentando uma significativa melhora na correlação. Esse resultado mostra que o modelo polinomial de segunda ordem não consegue prever toda a região de condições experimentais considerada.

A partir dessa nova análise estatística, foi obtido um novo modelo polinomial (Eq. 4.14) e uma nova superfície de resposta (Figura 4.15).

$$y = 66,0545 - 9,02812 x_1 + 3,3342 x_2 - 0,5903 x_1 x_2 + 0,3048 x_1^2 - 0,2843 x_2^2 \quad (4.14)$$

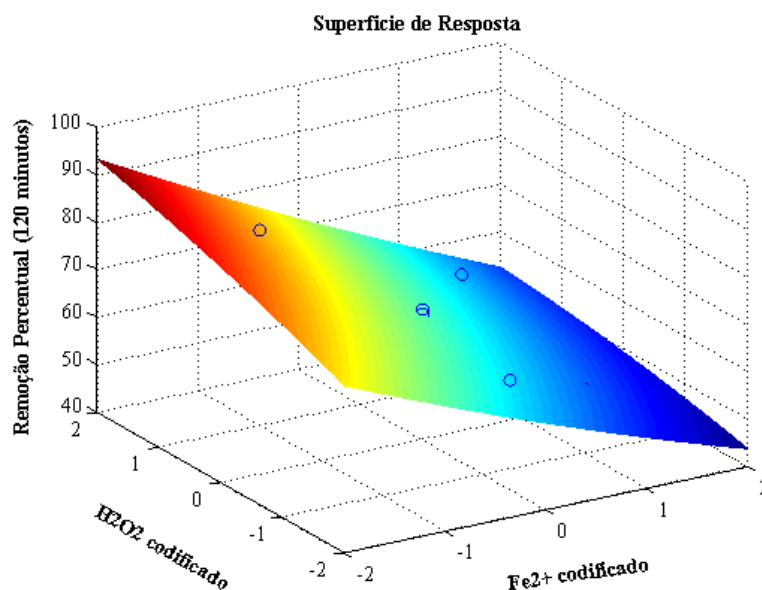


Figura 4.15. Superfície de resposta da remoção percentual do COT em função dos níveis codificados da concentração de Fe^{2+} e da quantidade de H_2O_2 ($[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$), excluindo o ensaio 8 do planejamento experimental

Uma nova análise da diferença entre os valores de y (% de degradação do composto orgânico) obtidos experimentalmente e os valores de y calculados pelo modelo (Eq. 4.14) foi realizada a partir do novo modelo polinomial obtido, retirando-

se o ensaio 8. Essa nova análise está apresentada na Tabela 4.12. Os valores mostram que houve uma significativa redução da diferença entre os valores experimentais e os valores calculados pelo novo modelo obtido.

Tabela 4.12. Comparação entre os valores de y (% de remoção do material orgânico no efluente) obtidos experimentalmente e pelo modelo polinomial, retirando-se o ensaio 8 do planejamento experimental ($[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$)

Ensaio	x_1	x_2	$y_{exp.} (\%)$	$y_{mod.} (\%)$	$y_{exp.} - y_{mod.}$
1	-1	-1	68,71	71,18	-2,47
2	1	-1	53,39	54,30	-0,92
3	-1	1	81,16	79,03	2,13
4	1	1	61,72	59,79	1,93
5	0	0	66,33	66,05	0,27
6	0	0	63,26	66,05	-2,80
7	0	0	63,73	66,05	-2,33
9	0	$+\sqrt{2}$	65,87	70,20	-4,33
10	$+\sqrt{2}$	0	52,68	53,90	-1,22
11	0	$-\sqrt{2}$	62,38	60,77	1,61

No gráfico de Pareto (Figura 4.16) verifica-se que o efeito b_1 da variável concentração de Fe^{2+} e o efeito b_2 são significativos, a um nível de significância de 5%.

Gráfico de Pareto para Remoção Percentual do COT

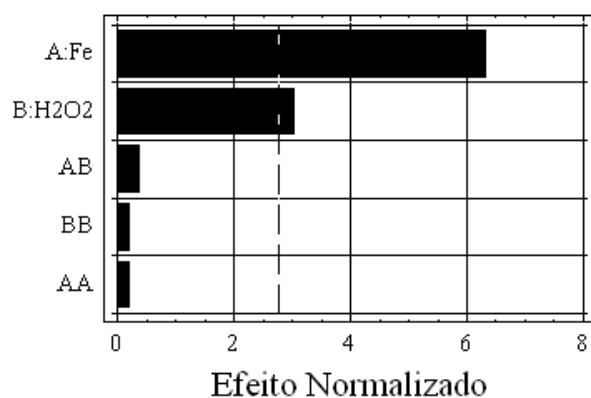


Figura 4.16. Análise dos efeitos das variáveis x_1 e x_2 e de suas interações ($[\text{Fenol}] = 500 \text{ mgC.L}^{-1}$)

4.2.6.4. Análise dos Ensaio do Planejamento de 500 mgC.L⁻¹ de fenol

Os resultados obtidos do planejamento experimental de 500 mgC.L⁻¹ de fenol permitiram verificar que alguns ensaios apresentaram um comportamento diferente em relação ao perfil de degradação do fenol, apresentando uma alta queda do valor de COT em apenas 5 minutos de reação. Essa característica foi observada nos ensaios 2, 4, 9 e 11 do planejamento experimental (Figura 4.17).

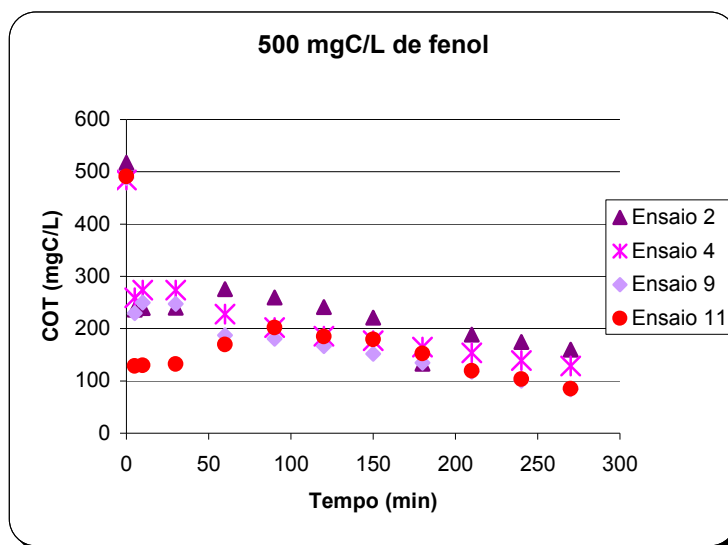


Figura 4.17. Perfis de degradação dos ensaios 2, 4, 9 e 11 do planejamento experimental ([Fenol = 500 mgC.L⁻¹)

Esses resultados indicaram os seguintes valores de remoção percentual do TOC em 5 minutos: 54% no ensaio 2; 45% no ensaio 4; 53% no ensaio 9 e 74% no ensaio 11.

Foi realizada então uma repetição do ensaio 11, obtendo-se o mesmo comportamento do perfil de degradação (Figura 4.18), confirmando a alta queda do COT em 5 minutos de reação.

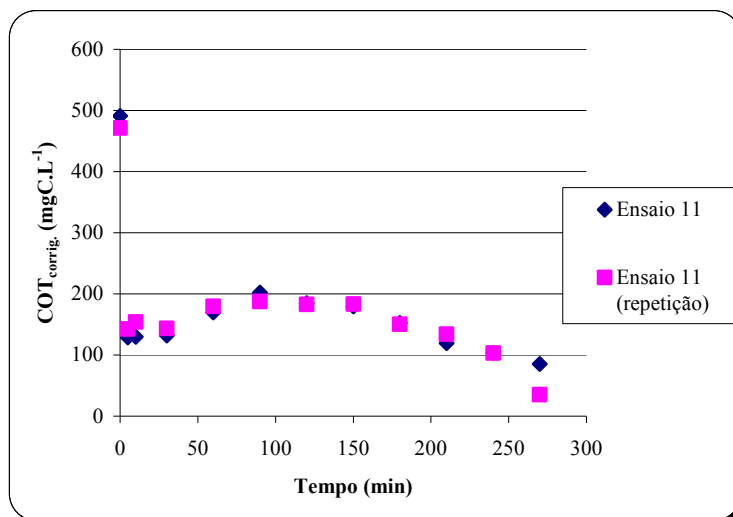


Figura 4.18. Repetição do ensaio 11 do planejamento experimental ([Fenol = 500 mgC.L⁻¹])

A partir desse resultado, foi realizado em menor escala (volume total de 500 mL) o tratamento do efluente contendo 500 mgC.L⁻¹ de fenol pelo processo Fenton, nas mesmas condições do ensaio 11, e foram feitas análises de COT e análise cromatográfica de duas amostras coletadas no tempo de 5 minutos de reação (seguidas da adição da solução inibidora), sendo que uma amostra foi filtrada pelo filtro Millipore e a outra não filtrada. Os resultados obtidos na análise de COT_{corrigido} estão apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13. Resultados de COT das amostras de 5 minutos de reação

tempo (min)	COT _{corr.} (mgC.L ⁻¹)	Observação	Cor
0	498,59		sol. Incolor
5	98,61	filtrado	amarelo claro
5	496,36	não filtrado	preto

Através da diferença de coloração apresentada entre as amostras filtrada e não filtrada, é possível que tenha ocorrido a formação de um complexo do ferro com o produto da degradação do fenol, após a reação de Fenton. Os resultados obtidos na análise de COT indicaram uma remoção de COT de 80% na amostra filtrada, sendo que na amostra não filtrada houve uma remoção insignificante do COT. A coloração das amostras está apresentada na Figura 4.19, onde o primeiro vial contém a amostra no tempo 0, ou seja, contém apenas a solução aquosa de fenol na concentração de 500 mgC.L^{-1} , o segundo vial contém a amostra no tempo de 5 minutos filtrada, e o terceiro vial contém a amostra de 5 minutos não filtrada.

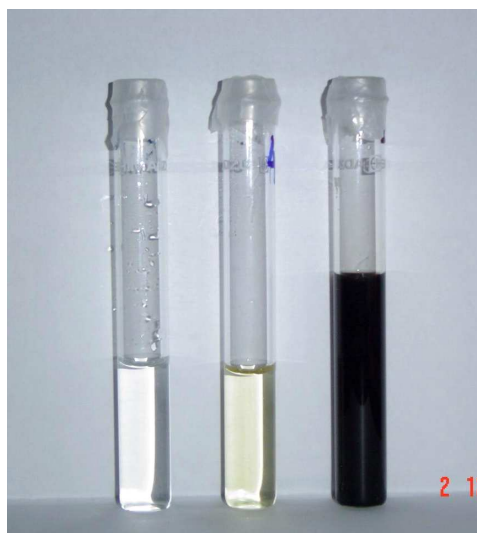


Figura 4.19. Vials contendo as amostras do ensaio 11

Esses valores de COT indicam que parte da carga orgânica é precipitada ou é complexada com o ferro, pela ação do inibidor. O precipitado formado fica retido no filtro Milipore, retirando então uma parte da carga orgânica da solução, o que explica o valor menor de COT da amostra filtrada.

De acordo com o artigo de Araña et al. (2001), o catecol, um dos primeiros subprodutos da degradação do fenol, pode formar espécies complexas com o Fe^{3+} , formando um precipitado sólido que torna a solução escura e turva. Segundo o autor, o fenol e seus derivados tóxicos podem ser eliminados da solução por simples filtração, durante os primeiros tempos de reação.

Levando-se em consideração a afirmação do autor, foi realizada uma análise de cromatografia de massa do precipitado obtido na amostra de 5 minutos de reação,

nas mesmas condições do ensaio 11 do planejamento experimental de 500 mgC.L⁻¹. O resultado indicou que houve a presença de catecol complexado no precipitado analisado, e também observou a presença de iodo no precipitado (proveniente do inibidor na forma de KI), mas não pôde ser comprovado que o iodo pode provocar alguma complexação no sistema.

Alguns pesquisadores como Kang^b et al. (2002) e Rivas^b et al. (2002) realizaram estudos relacionados com a coagulação do ferro associada ao processo Fenton, como um pré-tratamento do efluente.

Sabendo-se que tanto os íons ferrosos quanto os íons férricos são coagulantes, o processo Fenton pode, por conseguinte, ter uma função dupla de oxidação e coagulação no processo de tratamento (Kang e Chang, 1997; Kang^b et al., 2002; Kim et al., 2004). Compostos metálicos, como os sais de ferro (Fe²⁺ e Fe³⁺) e de alumínio (Al³⁺) são altamente utilizados como coagulantes. O cloreto férrico comparado ao sulfato de alumínio, coagula em uma faixa de pH mais ampla. O íon férrico, em geral, apresenta maior vantagem e eficiência na remoção de cor, turbidez e carbono total e não apresenta problema de toxicidade (Martins et al., 2005).

Nos tratamentos de água, a coagulação precede os processos químicos ou biológicos. A função da coagulação é pré-tratar a água para a remoção de sólidos suspensos, espuma e compostos de alto peso molecular. Além disso, a coagulação também é utilizada para remoção de turbidez, para clarificação da água e diminuição da carga orgânica (Martins et al., 2005).

Poucos estudos têm sido realizados com relação a um pré-tratamento de compostos orgânicos usando a oxidação de Fenton seguida de coagulação para reduzir a toxicidade e/ou aumentar a biodegradabilidade para um posterior processo fotoquímico ou biológico.

A coagulação de Fenton representa a etapa de pré-oxidação de Fenton e a seguinte etapa de coagulação. Neste estudo, esse processo foi utilizado para remover grande parte da carga orgânica presente no efluente, possibilitando uma associação entre Fenton/coagulação e um posterior processo de degradação fotoquímica.

Para testar a eficiência do pré-tratamento descrito, foi realizado em um volume de 500 mL, apenas para ensaios exploratórios, o processo de precipitação do ferro presente no efluente pré-oxidado pelo processo Fenton por 5 minutos de reação nas mesmas condições experimentais do ensaio 11 do planejamento, utilizando agora uma solução de hidróxido de sódio substituindo a solução inibidora. Após a filtração, a

amostra foi analisada no TOC, e foi observado o mesmo efeito, obtendo-se uma remoção de cerca de 80%, ou seja, o mesmo resultado com a utilização da solução inibidora.

Essa alta remoção do TOC, observada tanto na adição da solução inibidora quanto na adição da solução de hidróxido de sódio, é provavelmente causada pela coagulação do ferro em meio alcalino.

Isso permite verificar uma grande viabilidade em realizar uma filtração em 5 minutos de reação, removendo a maior parte da carga orgânica, que está presente no precipitado (partindo de uma concentração inicial de 500 mgC.L^{-1} de fenol, é obtida uma solução filtrada com um valor de TOC próximo de 100 mgC.L^{-1}), e em seguida, realizar o tratamento da solução filtrada pelo processo foto-Fenton, obtendo-se a quase totalidade de mineralização do composto. O processo descrito está representado no esquema a seguir:

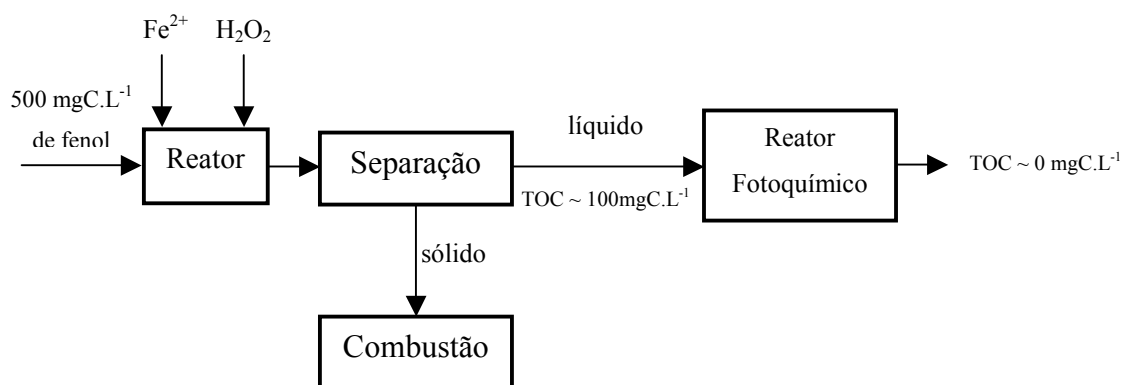


Figura 4.20. Esquema do processo de filtração em 5 minutos de reação, seguido de tratamento da solução filtrada por processo fotoquímico

É importante lembrar ainda que, a primeira parte do processo acima (reação de 5 minutos, que antecede a filtração), não apresenta necessidade de realizar o processo foto-Fenton porque nos primeiros minutos de reação não há influência da luz UV no sistema de degradação, permitindo ser aplicado o processo Fenton.

5. REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Redes Neurais Artificiais (RNAs) são ferramentas de modelagem computacionais que encontraram bastante aceitação para a modelagem de problemas complexos. RNAs podem ser definidas como estruturas de elementos adaptáveis de processo simples, densamente interconectados (chamados de neurônios artificiais ou nódulos) que são capazes de executar computações paralelas para processamento de dados e representação de conhecimento. Normalmente é empregada a rede *feedforward* (RNFF) para modelagem e simulação de processos. Um neurônio artificial recebe entradas (ξ), combinando-as em uma maneira adequada para formar uma rede de entrada, e transmite a saída (Y) para outro neurônio. Somente quando ξ excede o bias, b , o neurônio é ativado. Para n sinais, a operação do neurônio é indicada na Eq. 5.1 (Basheer e Hajmeer, 2000).

$$y = \begin{cases} 1, & \text{se } \sum_{i=1}^n W_{i,j} X_i \geq b \\ 0, & \text{se } \sum_{i=1}^n W_{i,j} X_i < b \end{cases} \quad (5.1)$$

onde X_i são os sinais de entrada e $W_{i,j}$ são os pesos. 1 indica ativado e 0 indica desativado. Os pesos positivos ($W_{i,j} > 0$) aumentam o sinal da rede (ξ) e excitam o neurônio, e ao contrário, os pesos negativos reduzem ξ e inibem a atividade do neurônio.

Uma ou mais camadas adicionais de neurônios podem ser localizadas entre a camada de entrada (contendo nódulos de entrada) e a camada de saída. Devido à não interação dessas camadas intermediárias com o ambiente externo, elas podem ser chamadas de camadas ocultas e seus nódulos são chamados de nódulos ocultos. Estes processam a informação recebida dos nódulos de entrada e passam-na para a camada de saída, conforme a Figura 5.1 . A adição das camadas intermediárias estende a habilidade de resolver problemas de classificação não-linear.

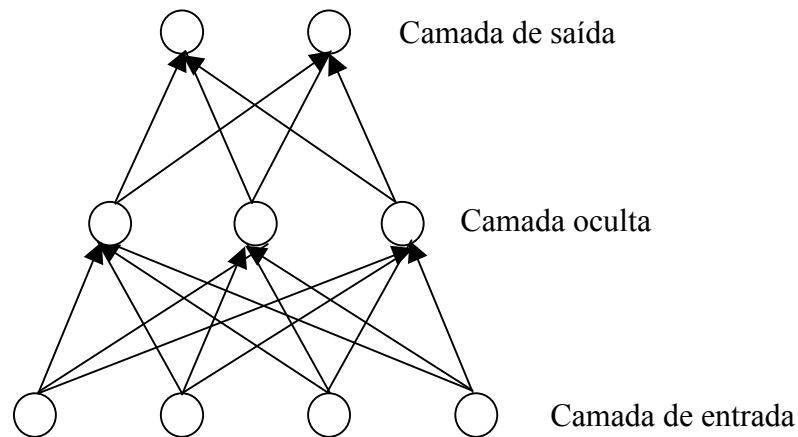


Figura 5.1. Rede feedforward de três camadas

De acordo com Yu et al. (2005), um dos modelos de RNA mais utilizado é a rede neural *back-propagation*, que consiste em uma camada de entrada, uma camada de saída e uma ou mais camadas ocultas. As camadas ocultas podem capturar a relação não-linear entre as variáveis. Como essas redes contêm muitos neurônios de interação não-lineares em múltiplas camadas, elas podem capturar fenômenos relativamente complexos. Os neurônios podem ser totalmente ou parcialmente interconectados. Essas redes podem ser usadas para modelagem de dados, classificação, previsão, controle, compreensão de dados e de imagens e reconhecimento de padrão (Basheer e Hajmeer, 2000).

Todas as variáveis de entrada X_i são ponderadas com um valor $W_{i,j}$ e somadas, de acordo com a Eq. 5.2.

$$S_j = \sum_{i=1}^n W_{i,j} X_i + W_{n+1,j} \quad (5.2)$$

A saída do neurônio, O_j , é obtida pela expressão 5.3.

$$O_j = f(S_j) \quad (5.3)$$

A relação entre a entrada e a saída dos neurônios é dada por uma função sigmoideal, a seguir:

$$f(\alpha) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha}} \quad (5.4)$$

Os problemas são conduzidos a treinamento, validação e testes. Uma rede neural pode ser treinada pelos dados históricos de uma série de tempo para capturar as características não-lineares da específica série de tempo. O treinamento de uma rede neural é baseado na adaptação de pesos $W_{i,j}$ aplicados sobre as informações entre as camadas de neurônios, de forma a minimizar o erro quadrático, expresso na Eq. 5.5.

$$\min(E) = \min \left[\sum_{m=1}^{\gamma} \sum_{k=1}^p (Y_{k,calc}^{(m)} - Y_{k,exp}^{(m)})^2 \right] \quad (5.5)$$

Esta função representa o valor acumulado para todos os dados experimentais, de 1 a γ , das somas dos erros quadráticos entre os valores experimentais e os calculados pela rede neural, para todas as saídas, de 1 a p .

O algoritmo de retropropagação (*back-propagation*) é o mais utilizado para determinar o conjunto de pesos, W . Este algoritmo é uma derivação do gradiente descendente e geralmente converge para uma solução local (Sexton e Dorsey, 2000). A partir da minimização do resíduo quadrático, E , com relação aos pesos $W_{i,j}$, tem-se o gradiente $\delta E / \delta W_{i,j}$. Em cada passo da otimização, m , os pesos são atualizados através da Eq. 5.6.

$$W_{i,j}^{m+1} = W_{i,j}^m + \Delta W_{i,j}^m \quad (5.6)$$

O tratamento fenomenológico de um sistema fotoquímico é, geralmente, complexo. Entretanto, uma das características da modelagem baseada nas redes neurais artificiais é a não necessidade da descrição matemática do fenômeno envolvido no processo (Göb et al., 1999). Neste contexto, torna-se apropriada a aplicação da técnica das redes neurais artificiais (RNAs) para a modelagem do processo de fotodegradação (Moraes, 2003; Nascimento et al., 2000).

A seguir será mostrada a aplicação da modelagem via redes neurais artificiais para o tratamento de 100 mgC.L^{-1} de fenol, chegando-se a resultados satisfatórios. Porém, não foi possível aplicar essa modelagem para o tratamento de 500 mgC.L^{-1} de

fenol devido à constatação de comportamentos muito diferentes na remoção da carga orgânica entre os ensaios do planejamento experimental realizado, como observado no item 4.2.6.4.

5.1. MODELAGEM DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE FENOL

Os resultados obtidos dos ensaios realizados com concentração inicial de fenol de 100 mgC.L^{-1} , apresentados no capítulo 4 (item 4.1.2), formaram a base de dados para a modelagem via RNA. A base de dados foi dividida aleatoriamente em dois grupos. O primeiro grupo, com cerca de 20% dos dados, foi selecionado para o *test set* (TS), e os dados restantes foram utilizados para o *learning set* (LS), que tem por finalidade treinar a rede e estimar os parâmetros ou pesos ($W_{i,j}$) da rede neural. Esses pesos são obtidos através de um algoritmo de *back-propagation*. As variáveis de entrada da rede neural *feedforward* foram: o tempo de reação (t); a concentração inicial de Fe^{2+} ($[\text{Fe}^{2+}]$) e a concentração de H_2O_2 . A RNA empregada neste estudo é mostrada na Figura 5.2.

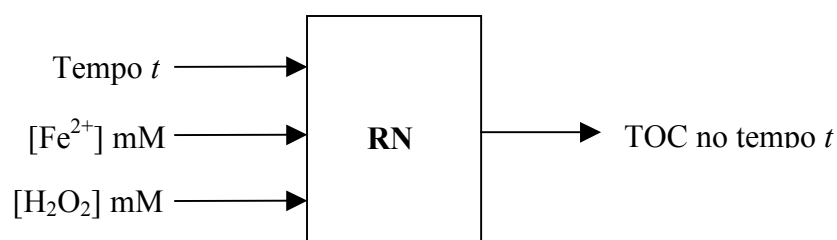


Figura 5.2. Representação da rede neural do processo de degradação de 100 mgC.L^{-1} , com as variáveis de entrada e de saída

Foi utilizada uma rede neural com 3 neurônios na camada de entrada, 1 neurônio na camada de saída e 6 neurônios na camada oculta, apresentando 50 000 iterações, levando-se a resultados satisfatórios.

5.1.1. Resultados e Discussões

Para afirmar que o ajuste da rede neural utilizada foi satisfatória, é necessário verificar o coeficiente de correlação entre o valor calculado e o valor experimental para os dados de treinamento (Figura 5.3), o histograma do erro (Figura 5.4) e a distribuição do erro (Figura 5.5).

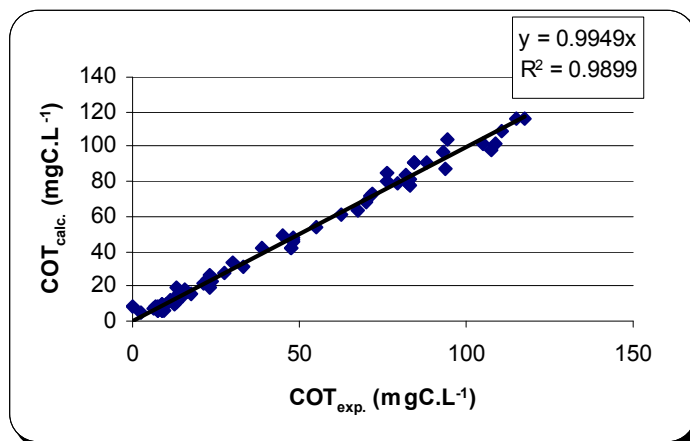


Figura 5.3. Gráfico do $COT_{calc.}$ versus $COT_{exp.}$ ($[Fenol]_0 = 100 mgC.L^{-1}$)

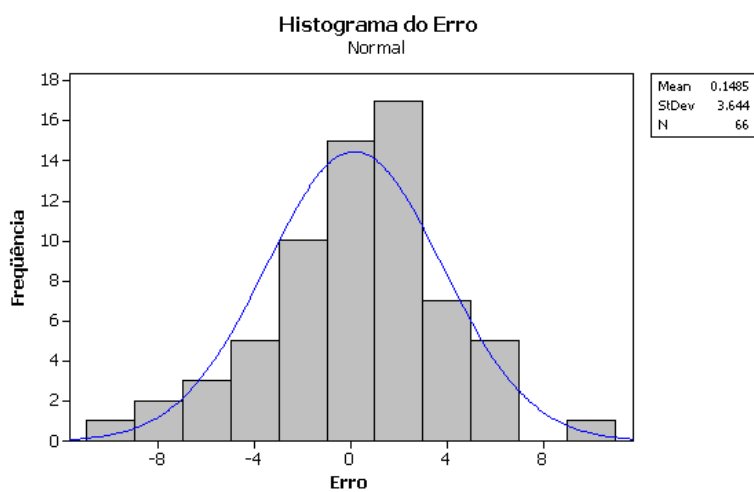


Figura 5.4. Histograma do Erro ($[Fenol]_0 = 100 mgC.L^{-1}$)

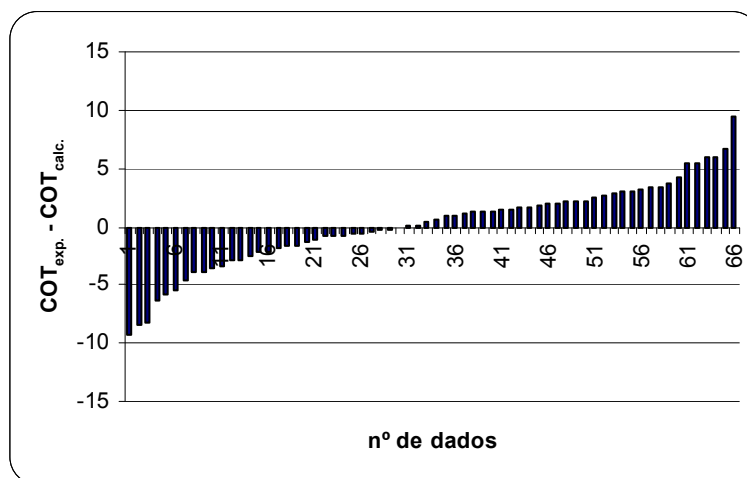


Figura 5.5. Distribuição do Erro ($[Fenol]_0 = 100 mgC.L^{-1}$)

A Figura 5.3 permite então verificar que os valores calculados pela rede neural e os valores experimentais apresentaram um alto valor de coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99$), a Figura 5.4 mostra que o histograma do erro apresentou uma distribuição próxima da distribuição normal e a Figura 5.5 indica que a área dos erros negativos é aproximadamente igual à área dos erros positivos.

Com isto, seguiu-se ao processo de simulação, através do *software SCILAB*, permitindo construir a superfície de resposta dos dados. As variáveis utilizadas para a simulação foram a concentração de Fe^{2+} e a quantidade de H_2O_2 , e a resposta é a remoção percentual de COT_{corr} em 60 minutos de reação. A Figura 5.6 mostra a superfície de resposta obtida pelos dados simulados.

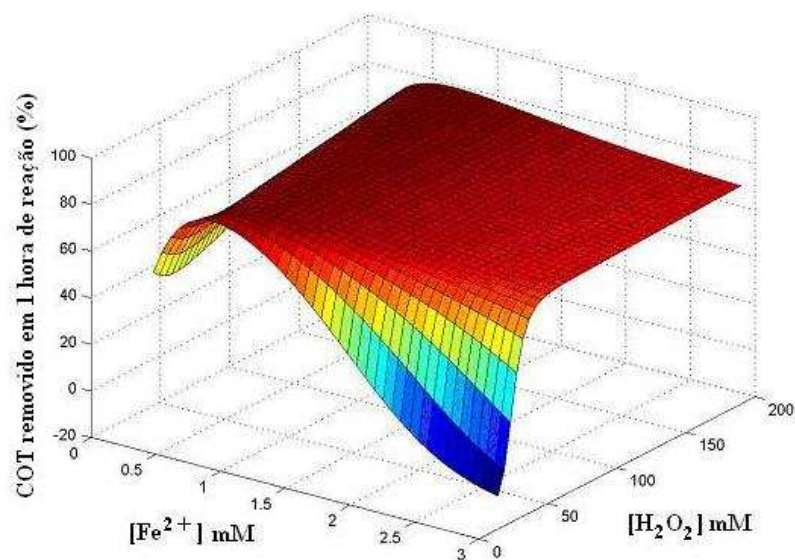


Figura 5.6. Superfície de resposta dos dados calculados pelo modelo da rede neural artificial ($[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$)

Para observar o efeito da concentração de Fe^{2+} e da concentração de H_2O_2 , foram realizadas simulações com os pesos obtidos das redes neurais para o ensaio do ponto central. O efeito do Fe^{2+} foi observado através da simulação do percentual de COT removido em 60 minutos de reação para o nível 0 de peróxido, variando o nível de Fe^{2+} (Figura 5.7). O efeito do H_2O_2 foi verificado através da simulação do percentual de COT removido em 60 minutos de reação para o nível 0 de Fe^{2+} , variando o nível de H_2O_2 (Figura 5.8).

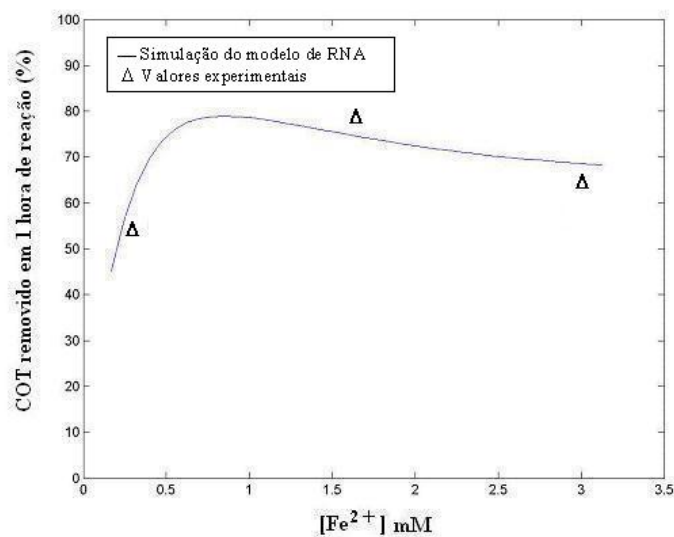


Figura 5.7. Simulação do modelo de RNA para a observação do efeito de Fe^{2+}

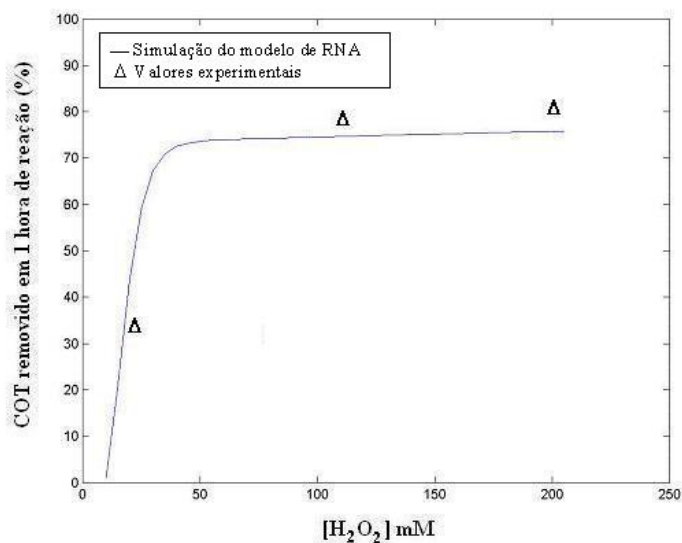


Figura 5.8. Simulação do modelo de RNA para a observação do efeito de H_2O_2

Com os pesos estimados da RNA, é possível realizar uma comparação entre o modelo polinomial de segunda ordem (superfície de resposta), apresentado no item 4.1.2.3, e o modelo de RNA. A tabela mostra valores de y (% de degradação do material orgânico) dos resultados experimentais, valores de y obtidos pelo modelo polinomial e os valores de y obtidos pelo modelo RNA, para todas as condições experimentais do planejamento em estrela para concentração inicial de 100 mgC.L^{-1} de fenol.

Tabela 5.1. Comparação entre os valores de y (% de remoção do material orgânico no efluente) obtidos dos resultados experimentais, pelo modelo polinomial e pela RNA ($[\text{Fenol}] = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$)

Ensaio	x_1	x_2	$y_{exp.} (%)$	$y_{RNA} (%)$	$y_{superf. resposta} (%)$	$y_{exp.} - y_{RNA}$	$y_{exp.} - y_{superf. resposta}$
1	-1	-1	81,90	81,39	60,90	0,51	21,00
2	1	-1	64,24	74,97	53,68	-10,73	10,57
3	-1	1	79,84	82,7	74,83	-2,86	5,01
4	1	1	69,75	71,19	75,17	-1,44	-5,42
5	0	0	77,77	78,39	78,52	-0,62	-0,75
6	0	0	79,35	78,39	78,52	0,96	0,83
7	0	0	78,43	78,39	78,52	0,04	-0,08
8	$-\sqrt{2}$	0	54,81	60,02	69,97	-5,21	-15,16
9	0	$+\sqrt{2}$	80,79	78,7	77,28	2,09	3,51
10	$+\sqrt{2}$	0	64,69	62,03	65,11	2,66	-0,42
11	0	$-\sqrt{2}$	33,13	36,51	52,22	-3,38	-19,09

A previsão da degradação do fenol pelo modelo de RNA foi superior que a previsão pelo modelo polinomial (superfície de resposta), como pode-se observar na tabela 5.1. No caso da modelagem por RNA, os resultados de y para os casos extremos $(x_1; x_2) = (-\sqrt{2}; 0)$ e $(x_1; x_2) = (0; -\sqrt{2})$ foram 60,02 e 36,51, respectivamente, apresentando menores diferenças com o resultado experimental do que no caso da modelagem polinomial por superfície de resposta.

6. CONCLUSÕES

O estudo realizado para o tratamento de efluente contendo fenol comprovou a alta eficiência do processo foto-Fenton na degradação do poluente, alcançando uma quase completa mineralização do composto.

A peculiaridade do reator desenvolvido que possibilita variar a potência da luz UV no reator permitiu concluir que o aumento do número de lâmpadas utilizadas no processo de degradação, ou seja, o aumento da potência de luz UV irradiada no sistema, provocou o aumento da taxa de degradação do fenol, até se atingir a condição de saturação de fótons, na qual não ocorre mais o aumento da taxa de degradação.

Foi constatado ainda que o reator promoveu uma distribuição homogênea da radiação UV, pelo menos em torno da região central do reator, visto que a variação da configuração das lâmpadas não alterou de forma significativa o perfil de remoção da carga orgânica em função do tempo de reação.

Através de um planejamento experimental foi possível estudar a influência das variáveis de processo (concentração de Fe^{2+} e quantidade de H_2O_2) e foi verificado que o excesso desses reagentes no sistema acarreta um efeito negativo na taxa de degradação do fenol, devido à possibilidade de ocorrer reações competitivas dessas substâncias com os radicais hidroxila e/ou com os radicais intermediários livres.

A aplicação da modelagem da degradação de 100 mgC.L^{-1} de fenol pela técnica de redes neurais artificiais apresentou bons resultados, permitindo-se obter a superfície de resposta do modelo obtido.

Apesar dos bons resultados obtidos pela aplicação do processo foto-Fenton para o tratamento do efluente considerado neste estudo, vale ressaltar a possibilidade de acoplar o sistema foto-Fenton ao sistema biológico, visto que um efluente contendo uma concentração muito alta de fenol (alguns pesquisadores consideram uma concentração inicial de fenol acima de 400 mgC.L^{-1}) provoca um efeito inibitório no processo de degradação biológica. Uma das alternativas seria realizar um pré-tratamento do efluente através do processo foto-Fenton, reduzindo a toxicidade e/ou aumentando a biodegradabilidade do efluente, de maneira que o efluente possa ser tratado, em seguida, de forma eficiente e viável pelo sistema biológico, que por sua

vez, apresenta menor custo que o tratamento fotoquímico, como apresentado no estudo de Pulgarin, et al., 1999.

A realização de um planejamento experimental para o estudo do efeito das variáveis no tratamento de um efluente contendo 500 mgC.L^{-1} mostrou que o aumento da concentração de ferro provocou em efeito positivo na degradação do fenol, porém quando se tem um excesso do ferro no sistema (acima de 15 mM) a eficiência de degradação diminui. Esse efeito negativo observado em altas concentrações de ferro ocorre devido à ocorrência de reações competitivas do Fe^{2+} em excesso com o radical hidroxila formado no sistema, impedindo este de reagir com o poluente.

Apesar disto, o aumento da concentração de Fe^{2+} no sistema permitiu observar uma grande remoção do TOC em 5 minutos de reação, quando da precipitação do ferro pela ação do inibidor, ou até mesmo pela ação do hidróxido de sódio somente.

Os resultados indicaram que o processo combinado Fenton/coagulação como um pré-tratamento foi eficiente na remoção da carga orgânica de um efluente contendo alta concentração de fenol, alcançando uma redução de 80% do TOC inicial. Porém é importante ressaltar que esse processo mostrou eficiência em certas condições experimentais de ferro e peróxido de hidrogênio adicionados no sistema, geralmente nas condições de altas concentrações de ferro. Provavelmente, o aumento da concentração de ferro promove o aumento da eficiência de remoção devido ao maior processo de coagulação.

Uma continuação deste trabalho consistirá em realizar o processo de pré-tratamento em um sistema de escala maior e estudar as condições ótimas para maximizar a eficiência de remoção da carga orgânica, e em seguida, processar o efluente pré-tratado em um sistema de tratamento biológico ou fotoquímico.

O reator fotoquímico apresentado neste trabalho apresentou um bom desempenho na degradação de compostos orgânicos, porém é possível realizar algumas modificações no reator, permitindo uma eficiência de remoção da carga orgânica maior que a obtida neste trabalho. Uma das sugestões seria a substituição do tubo de vidro de borossilicato por um tubo de quartzo, que absorve a luz UV numa faixa de comprimento de onda maior que o primeiro. Uma segunda sugestão seria diminuir o diâmetro do reator, diminuindo assim a distância entre as lâmpadas e o tubo por onde passa a solução a ser tratada, permitindo aumentar a quantidade de fótons incidentes no tubo.

APÊNDICE A

ACTINOMETRIA

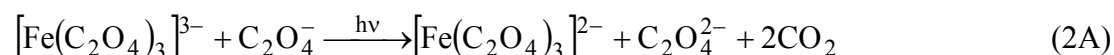
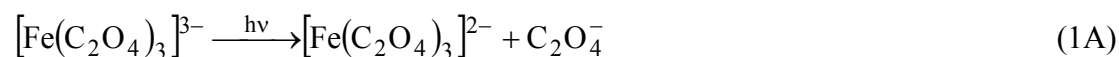
A actinometria é um método desenvolvido no campo da química para estimar a quantidade de fótons incidentes e de fótons absorvidos na reação em um sistema de geometria específica e domínio espectral da radiação bem conhecidos (Zalazar et al., 2005; Braun et al., 1991).

Muitas reações actinométricas foram propostas a fim de alcançar alguns objetivos, como citados a seguir:

- usar uma reação simples;
- possuir uma reação com rendimento quântico constante em um intervalo definido de temperaturas e concentrações;
- usar uma ferramenta que abrange diferentes intervalos de comprimento de onda;
- buscar reações que podem ser usadas para sistemas líquidos e gasosos.

Os actinômetros mais usuais na faixa de comprimento de onda até 436 nm são: oxalato de uranila e ferrioxalato de potássio. Neste trabalho foi utilizado o actinômetro ferrioxalato, que é apropriado para as regiões do ultravioleta e visível até cerca de 500 nm e apresenta um rendimento quântico de aproximadamente 1,24 (Braun et al., 1991).

O experimento consiste em irradiar a solução aquosa de ferrioxalato, com conseqüente redução fotoquímica de Fe^{3+} a Fe^{2+} , de acordo com as reações:



O tempo de irradiação deve ser tal que a quantidade de luz absorvida pela solução actinométrica seja superior a 99% de luz recebida (conversão até ~10%). A quantidade de Fe^{2+} formada, no intervalo de tempo de irradiação, é determinada

espectrofotometricamente medindo-se absorvância em 510 nm do complexo formado pelo íon Fe^{2+} e 1,10-fenantrolina (complexo tri(1,10-fenantrolina)- Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$). Nota-se que, íons Fe^{3+} formam um complexo pouco estável com 1,10-fenantrolina, que não absorve luz em 510nm. Este método analítico é muito sensível, já que o coeficiente de absorção molar do complexo $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$ é igual a $11100\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Metodologia Experimental

A solução de ferrioxalato (volume de 800 mL) foi preparada antes do experimento em um ambiente escuro e em seguida foi armazenada em um frasco coberto por papel de alumínio. O reator, o tanque de mistura e as mangueiras também foram protegidos da luz externa por meio de papel alumínio.

As 12 lâmpadas fluorescentes de luz negra do reator multilâmpada foram acionadas e um volume de 2200 mL de água (totalizando um volume de 3 L, juntamente com a solução de ferrioxalato) foi circulado pelo reator por 10 minutos. Durante todo o experimento, a solução foi borbulhada com nitrogênio para “expulsar” o oxigênio da reação, impedindo assim, que o Fe^{2+} formado seja oxidado. O experimento foi iniciado a partir da adição da solução de ferrioxalato no reator, acionando-se o cronômetro. Em determinados tempos de reação, foram coletadas amostras que foram transferidas para frascos âmbar (recobertos com papel alumínio) contendo solução complexante (0,5M de ácido acético, 0,5M de acetato de sódio e 0,01M de 1,10-fenantrolina). Para garantir a complexação, os frascos foram agitados vigorosamente e então deixados em repouso por pelo menos 90 minutos. Após este tempo, realizaram-se medidas de absorvância a 510 nm utilizando espectrofotômetro. Para o cálculo dos valores de $[\text{Fe}^{2+}]$, utilizou-se curva de calibração a partir de soluções de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de concentrações padronizadas.

A potência radiante incidente é calculada como descrito a seguir. O número de fótons absorvidos ($N_{\text{fol},\lambda}$) em um dado comprimento de onda λ , durante o mesmo período, é calculado usando Δn_{Ac} e o rendimento quântico ($\phi_{Ac,\lambda}$) do actinômetro no mesmo comprimento de onda (Eq. 3A) (Braun et al., 1991).

$$N_{\text{fol},\lambda} = \frac{\Delta n_{Ac}}{\Phi_{Ac,\lambda}} \quad (3A)$$

A taxa de absorção de fótons ($P_{abs, \lambda}$) é dada pela Eq. 4A:

$$P_{abs, \lambda} = \frac{N_{fot, \lambda}}{t} \quad (4A)$$

Assim, a Eq. 4A torna-se:

$$\Phi_{Ac, \lambda} = \frac{dn_{Ac, \lambda} / dt}{P_{abs, \lambda}} \quad (5A)$$

Como a reação fotoquímica do actinômetro (Ac) é uma reação simples do tipo $Ac \rightarrow B$, e Ac é uma substância que absorve no comprimento de onda de irradiação λ , então, a aplicação da lei de Beer-Lambert provê (Eq. 6A):

$$P_{abs, \lambda} = P_{o, \lambda} (1 - 10^{-A_{Ac, \lambda}}) \quad (6A)$$

Com base na lei de Beer-Lambert, a taxa de incidência de fótons pode ser calculada pela Eq. 8A.

$$P_{o, \lambda} = \frac{dn_{Ac, \lambda} / dt}{\phi_{Ac, \lambda} (1 - 10^{-A_{Ac, \lambda}})} \quad (8A)$$

Reescrevendo a Eq. 8A, tem-se a Eq. 9A:

$$\left(\frac{dn_{Ac, \lambda}}{dt} \right)_{teor} = P_{o, \lambda} \phi_{Ac, \lambda} (1 - 10^{-A_{Ac, \lambda}}) \quad (9A)$$

Como a fonte de luz é policromática e considerando a transmitância (T) da parede do reator, a Eq. 9A torna-se:

$$\left(\frac{dn_{Ac,\lambda}}{dt}\right)_{teor} = \int_{\lambda \min}^{\lambda \max} P_{o,\lambda} \phi_{Ac,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) T d\lambda \quad (10A)$$

onde:

$$P_{o,\lambda} = \frac{A \times L_{s,\lambda}}{E_{fot,\lambda} \times N_{Av}} \quad (11A)$$

$L_{s,\lambda}$ é a distribuição espectral solar ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$), $E_{fot,\lambda}$ é a energia de um fóton ($\text{J} \cdot \text{foton}^{-1}$), A é a área irradiada (m^2) e N_{Av} é o número de Avogadro (molécula/mol).

Substituindo $P_{o,\lambda}$ na Eq. 6.10, tem-se a equação para o cálculo da variação do número de moles do actinômetro teórica (Eq. 12A):

$$\left(\frac{dn_{Ac,\lambda}}{dt}\right)_{teor} = \frac{A}{N_{Av} hc} \int_{\lambda \min}^{\lambda \max} \lambda L_{s,\lambda} \phi_{Ac,\lambda} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}}) T d\lambda \quad (12A)$$

A partir de uma distribuição espectral da radiação solar conhecida, em função do comprimento de onda ($L_{s,\lambda}$), é possível calcular L_s teórico pela Eq. 13A:

$$(L_s)_{teórico} = A \times \int_{\lambda \min}^{\lambda \max} L_{s,\lambda} d\lambda \quad (13A)$$

Finalmente, a potência radiante incidente sobre o reator pode ser calculada através da seguinte expressão (Eq. 14A):

$$L_{incident} = \frac{\left(\frac{dn_{Ac,\lambda}}{dt}\right)_{exp}}{\left(\frac{dn_{Ac,\lambda}}{dt}\right)_{teor}} \times \left(A \int_{\lambda \min}^{\lambda \max} L_{s,\lambda} d\lambda \right) \quad (14A)$$

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A., Advanced Oxidation of Phenolic Compounds, **Advances in Environmental Research**, 4, p. 233-244, 2000.
- ARAÑA, J.; TELLO RENDÓN, E.; DOÑA RODRÍGUEZ, J. M.; HERRERA MELIÁN, J. A.; GONZÁLEZ DÍAZ, O.; PÉREZ PEÑA, J., Highly Concentrated Phenolic Wastewater Treatment by the Photo-Fenton Reaction, Mechanism Study by FTIR-ATR, **Chemosphere**, 44, p. 1017-1023, 2001.
- ARSLAN, İ.; BALCIOĞLU, I. A., Oxidative Treatment of Simulated Dyehouse Effluent by UV and Near-UV Light Assisted Fenton's Reagent, **Chemosphere**, Vol. 39, N° 15, p. 2767-2783, 1999.
- AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOĞLU, K., Comparison of Various Advanced Oxidation Processes and Chemical Treatment Methods for COD and Color Removal from a Polyester and Acetate Fiber Dyeing Effluent, **Chemosphere**, 55, p. 35-43, 2004.
- BASHEER, I. A.; HAJMEER, M., Artificial Neural Networks: Fundamentals, Computing, Design and Application, **J. Microbiol. Methods**, 43, p. 3-31, 2000.
- BAUER, R.; FALLMANN, H., The Photo-Fenton Oxidation – a Cheap and Efficient Wastewater Treatment Method, **Res. Chem. Intermed.**, Vol. 23, N° 4, p. 341-354, 1997.
- BRAUN, A. M., MAURETTE, M. T., OLIVEROS, E. Photochemical Technology, **John Wiley & Sons Ltd**, Inglaterra, 1991.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S., Statistics for Experimenters, an Introduction to Design, Data Analysis and Model Building, **John Wiley & Sons**, New York, 1978.

- CAO, Y.; CHEN, J.; HUANG, L.; WANG, Y.; HOU, Y.; LU, Y., Photocatalytic degradation of Chlorfenapyr in Aqueous Suspension of TiO₂, **J. Molec. Cat. A: Chem.**, 233, p. 61-66, 2005.
- CELIN, S. M.; PANDIT, M.; KAPOOR, J. C.; SHARMA, R. K., Studies on Photodegradation of 2,4-dinitrotoluene in Aqueous Phase, **Chemosphere**, 53, p. 63-69, 2003.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Variáveis de Qualidade das Águas, Variáveis Químicas – Ferro Total, 2005.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S., Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability, **Wat. Res.**, Vol. 35, N^o 4, p. 1047-1051, 2001.
- CHEN, J.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H., Photochemical Elimination of Phenols and Cod in Industrial Wastewaters, **Wat. Sci. Tech.**, 35, p. 231-238, 1997.
- CHU, W.; KWAN, C. Y.; CHAN, K. H.; KAM, S. K., A Study of Kinetic Modelling and Reaction Pathway of 2,4-dichlorophenol Transformation by Photo-Fenton-like Oxidation, **J. Hazard. Mat.**, B121, p. 119-126, 2005.
- DEVLIN, H. R.; HARRIS, I. J., Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen, **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, 23, p. 387-392, 1984.
- DEZOTTI, M., Apostila Capítulo 5 Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos, **PEQ/COPPE/UFRJ**.
- EL-MORSI, T. M.; EMARA, M. M.; ABD EL BARY, H. M.H.; ABD-EL-AZIZ, A. S.; FRIESEN, K.J., Homogeneous Degradation of 1,2,9,10-tetrachlorodecane in Aqueous Solutions Using Hydrogen Peroxide, Iron and UV Light, **Chemosphere**, 47, p. 343-348, 2002.
- ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M., Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation, **Wat. Res.**, 36, p. 1034-1042, 2002.

- FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J., Applicability of the Photo-Fenton Method for Treating Water Containig Pesticides, **Catal. Today**, 54, p. 309-319, 1999.
- FAUST, B. C.; HOIGNE, J., Photolysis of Fe(III)-Hydroxy Complexes as Sources of OH Radicals in Clouds, Fog and Rain, **Atmospheric Environment**, Vol. 24A, N° 1, p. 79-89, 1990.
- 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**, 50, p. 71-78, 2003.
- GÖB, S.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S. H.; BRAUN, A. M.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O., Modeling the Kinetics of a Photochemical Water Treatment Process by Means of Artificial Neural Networks, **Chem. Eng. Proc.**, 38, p. 373-382, 1999.
- HEREDIA, J. B.; TERREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J. R.; PERES, J. A., Oxidation of p-hydroxybenzoic Acid by UV Radiation and by TiO₂/UV Radiation: Comparison and Modelling of Reaction Kinetic, **J. Harzard. Mat.**, B83, p. 255-264, 2001.
- HOSSEINI, S. H.; BORGHEI, S. M., The Treatment of Phenolic Wastewater Using a Moving Bed Bio-reactor, **Proc. Biochem.**, 40, p. 1027-1031, 2005.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z., Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role and Potential Future in Hazardous Waste Treatment, **Waste Management**, Vol. 13, p. 361-377, 1993.
- HUANG, C. R.; SHU, H. Y., The Reaction Kinetics, Decomposition Pathways and Intermediate Formations of Phenol in Ozonation, UV/O₃ and UV/H₂O₂ Processes, **J. Harzard. Mat.**, 41, p. 47-64, 1995.

- JAYSON, G. G.; KEENE, J. P.; STIRLING, D. A.; SWALLOW, A. J., Pulse-radiolysis Study of Some Unstable Complexes of Iron, **Tranf. Faraday Soc.**, *65*, p. 2453-2464, 1969.
- KANG, S.; LIAO, C.; HUNG, H., Peroxidation Treatment of Dye Manufacturing Wastewater in the Presence of Ultraviolet Light and Ferrous Ion, **Harzard. Mat.**, *B65*, p. 317-333, 1999.
- KANG, S.; CHANG, H., Coagulation of Textile Secondary Effluents with Fenton's Reagent, **Wat. Sci. Tech.**, *Vol. 36, N° 12*, p. 215-222, 1997.
- KANG^a, N.; LEE, D. S.; YOON, J., Kinetic Modeling of Fenton Oxidation of Phenol and Monochlorophenols, **Chemosphere**, *47*, p. 915-924, 2002.
- KANG^b, S.; LIAO, C.; CHEN, M., Pre-Oxidation and Coagulation of Textile Wastewater by the Fenton Process, **Chemosphere**, *46*, p. 923-928, 2002.
- KATSUMATA, H.; KAWABE, S.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K., Degradation of Bisphenol A in Water by the Photo-Fenton Reaction, **J. Photchem. Photobiol. A: Chem.**, *162*, p. 297-305, 2004.
- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K., The Role of Ferrous Ion in Fenton and Photo-Fenton Processes for the Degradation of Phenol, **Chemosphere**, *55*, p. 1235-1243, 2004.
- KAVITHA, V.; PALANIVELU, K., Degradation of Nitrophenols by Fenton and Photo-Fenton Processes, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, *170*, p. 83-95, 2005.
- KIM, T.; PARK, C.; YANG, J.; KIM, S., Comparison of Disperse and Reactive Dye Removals by Chemical Coagulation and Fenton Oxidation, **J. Harzard. Mat.**, *B112*, p. 95-103, 2004.
- KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V., Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention During Fenton Oxidation in the Presence of a Significant

- Amount of Radical Scavenger (Cl⁻), **Environ. Sci. Technol.**, 34, p. 2162-2168, 2000.
- KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N.; YOON, J., Characteristics of p-chlorophenol Oxidation by Fenton's Reagent, **Wat. Res.**, Vol. 33, N° 9, p. 2110-2118, 1999.
- LEI, L.; HU, X.; YUE, P. L.; BOSSMANN, S. H.; GÖB, S.; BRAUN, A. M., Oxidative Degradation of Polyvinyl Alcohol by the Photochemically Enhanced Fenton Reaction, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 116, p. 159-166, 1998.
- MANDAL, A.; OJHA, K.; DE, A. K.; BHATTACHARJEE, S., Removal of Catechol from Aqueous Solution by Advanced Photo-oxidation Process, **Chem. Eng. J.**, 102, p. 203-208, 2004.
- MARTINS, A. F.; VASCONCELOS, T. G.; WILDE, M. L., Influence of Variables of the Combined Coagulation-Fenton-Sedimentation Process in the Treatment of Trifluraline Effluent, **J. Harzard. Mat.**, B127, p.111-119, 2005.
- MATTEWS, R. W.; McEVOY, S. R., Photocatalytic Degradation of Phenol in the Presence of Near-UV Illuminated Titanium Dioxide, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 64, p. 231-246, 1992.
- MOMANI, F. A.; SANS, C.; ESPLUGAS, S., A Comparative Study of the Advanced Oxidation of 2,4-dichlorophenol, **J. Harzard. Mat.**, B107, p. 123-129, 2004.
- MORAES, J. E. F., Aplicação do Processo Foto-Fenton na Degradação de Efluentes Industriais Contendo Poluentes Orgânicos, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R., Neural Network Based Approach for Optimization of Industrial Chemical Processes, **Comput. Chem. Eng.**, 24, p. 2303-2314, 2000.
- NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A., Oxidation of Commercial Reactive Azo Dye Aqueous Solutions by the Photo-Fenton and

Fenton-like Processes, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, *161*, p. 87-93, 2003.

NUHOGLU, A.; YALCIN, B., Modeling of Phenol Removal in a Batch Reactor, **Proc. Biochem.**, *40*, p. 1233-1239, 2005.

OLIVEROS E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A. M., Large Scale Development of a Light-Enhanced Fenton Reaction by Optimal Experimental Design, **Wat. Sci. Tech.**, *35*, p. 223-230, 1997.

PAZARLIOĞLU, N. K.; TELEFONCU, A., Biodegradation of Phenol by *Pseudomonas putida* Immobilized on Activated Pumice Particles, **Proc. Biochem.**, *40*, p. 1807-1814, 2005.

PÉREZ^a, M.; TORRADES, F.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J., Removal of Organic Contaminants in Paper Pulp Treatment Effluents under Fenton and Photo-Fenton Conditions, **Appl. Catal. B: Environ.**, *36*, p. 63-74, 2002.

PÉREZ^b, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J., Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Textile Effluents, **Wat. Res.**, *36*, p. 2703-2710, 2002.

PULGARIN, C.; INVERNIZZI, M.; PARRA, S.; SARRIA, V.; POLANIA, R.; PÉRINGER, P., Strategy for the Coupling of Photochemical and Biological Flow Reactors Useful in Mineralization of Biorecalcitrant Industrial Pollutants, **Catal. Today**, *54*, p. 341-352, 1999.

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K., Eletrochemical Treatment of Industrial Wastewater, **J. Harzard. Mat.**, *B113*, p. 123-129, 2004.

RIVAS^a, F. J.; NAVARRETE, V.; BELTRÁN, F.J.; GARCÍA-ARAYA, J. F., Simazine Fenton's Oxidation in a Continuous Reactor, **Appl. Catal. B: Environ.**, *48*, p. 249-258, 2004.

- RIVAS^b, F. J.; BELTRÁN, F.; CARVALHO, F.; ACEDO, B.; GIMENO, O., Stabilized Leachates: Sequential Coagulation-Flocculation+Chemical Oxidation Process, **J. Hazard. Mat.**, *B116*, p. 95-102, 2004.
- RODRÍGUEZ, M.; BEN ABDERRAZIK, N.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S., Iron (III) Photoxidation of Organic Compounds in Aqueous Solutions, **Appl. Catal. B: Environ.**, *37*, p. 131-137, 2002.
- RUPPERT, G.; BAUER, R., Mineralization of Cyclic Organic Water Contaminants by the Photo-Fenton Reaction – Influence of Structure and Substituents, **Chemosphere**, *Vol. 27, N° 8*, p. 1339-1347, 1993.
- SANZ, J.; LOMBRAÑA, J. I.; M^a de LUIS, A.; ORTUETA, F.; VARONA, F., Analysis of the Efficiency of Three Advanced Oxidation Processes on the Generation of Hydroxyl Radicals in the Treatment of Phenol, **Universidad del País Vasco (UPV/EHU)**, *15th International Congress of Chemical and Process Engineering*, 2002.
- SEXTON, R.S.; DORSEY, R. E., Reliable Classification Using Neural Networks: a Genetic Algorithm and Backpropagation Comparison, **Decision Support Systems**, *30*, p. 11-22, 2000.
- TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J., Experimental Design of Fenton and Photo-Fenton Reactions for the Treatment of Cellulose Bleaching, **Chemosphere**, *53*, p. 1211-1220, 2003.
- UYGUR, A.; KARGI, F., Phenol Inhibition of Biological Nutrient Removal in a Four-Step Sequencing Batch Reactor, **Process Biochemistry**, *39*, p. 2123-2128, 2004.
- VINOD, A. V.; REDDY, G. V., Simulation of Biodegradation Process of Phenolic Wastewater at Higher Concentrations in a Fluidized-bed Bioreactor, **Biochem. Eng. J.**, *24*, p. 1-10, 2005.
- WALLING, C., Fenton's Reagent Revisited, **Acc. Chem. Res.**, *8*, p. 125-131, 1975.

YU, L.; WANG, S.; LAI, K. K., A Novel Nonlinear Ensemble Forecasting Model Incorporating GLAR and ANN for Foreign Exchange Rates, **Computers & Operations Research**, 32, p. 2523-2541, 2005.

ZALAZAR, C. S.; LABAS, M. D.; MARTÍN, C. A.; BRANDI, R. J.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E., The Extended Use of Actinometry in the Interpretation of Photochemical Reaction Engineering Data, **Chem. Eng. J.**, 109, p. 67-81, 2005.

ZHANG, F.; ZHAO, J.; SHEN, T.; HIDAKA, H.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N., TiO₂-assisted Photodegradation of Dye Pollutants II. Adsorption and Degradation Kinetics of Eosin in TiO₂ Dispersions under Visible Light Irradiation, **Appl. Catal. B: Environ.**, 15, p. 147-156, 1998.