

TRATAMENTO DAS ÁGUAS ÁCIDAS DE REFINARIA DE PETRÓLEO PELOS  
PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Alessandra Diniz Coelho

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS  
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM  
ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

---

Prof<sup>a</sup>. Márcia Walquíria de Carvalho Dezotti, D.SC.

---

Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna Jr., Dr. Ing.

---

Prof<sup>a</sup>. Lídia Chaloub Dieguez, D.Sc.

---

Prof. Roberto Guardani, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
OUTUBRO DE 2004

COELHO, ALESSANDRA DINIZ

Tratamento das Águas Ácidas de Refinaria de Petróleo pelos processos Fenton e foto-Fenton [Rio de Janeiro] 2004

XVIII, 110p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2004)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Tecnologia Ambiental
2. Águas Ácidas
3. Processos Oxidativos Avançados
4. Fenton e foto-Fenton

I. COPPE/UFRJ      II. Título (série)

A Deus, a Minha Mãe, ao Meu Pai (*in memorium*)  
e ao Meu Filho Vincent (*in memorium*)

## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Prof<sup>a</sup>. Márcia Dezotti e Prof. Geraldo Lippel Sant'Anna Jr. (PEQ/COPPE/UFRJ), pela orientação, apoio e toda atenção disponibilizada durante o trabalho.

Ao Leonardo pelo amor e companheirismo.

Aos amigos do Laboratório de Controle de Poluição das Águas (PEQ/COPPE/UFRJ), Simone, Daniele, Alessandra Cristina, Amanda, Vinícius, Aline Medeiros, Nilson, Thaís, Joyce, Ana Cláudia, Milena e Jackson, pelo companheirismo e ajuda nos momentos difíceis.

Aos amigos de turma do PEQ/2003, Adriana, Alexandre, Bianca, Carmen, Francine, Luciene, Luzia, Ricardo, e outros também pelo companheirismo e incentivo.

Aos amigos da Rural, Adelson, Priscila, Jónatas, Magé, Cadu, Prof. Maurício Manchini, Prof. Dilma, Prof. Ana Lúcia, Alessandra, Michelle, pela amizade e companheirismo nos momentos bons e ruins.

Ao CENPES/PETROBRAS pelo suporte financeiro e oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (EQ/UFRJ) pelas análises realizadas.

Ao Thiago pelas análises de TOG.

Ao Prof. Príamo pela ajuda com o tratamento dos dados para a modelagem do processo.

Ao PEQ pela possibilidade de aprendizado e utilização da sua estrutura.

A CAPES pela bolsa de auxílio ao mestrado.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## TRATAMENTO DAS ÁGUAS ÁCIDAS DE REFINARIA DE PETRÓLEO PELOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Alessandra Diniz Coelho

Outubro/2004

Orientadores: Márcia Walquíria Dezotti

Geraldo Lippel Sant'Anna Jr.

Programa: Engenharia Química

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton ao tratamento de um efluente específico de refinaria de petróleo: as águas ácidas. Essa corrente, que contém compostos orgânicos de difícil biodegradação e apresenta toxicidade, pode prejudicar o desempenho do sistema biológico de tratamento de efluentes das refinarias. Experimentos foram conduzidos em reatores de bancada, operados em batelada com e sem utilização da radiação UV, de modo a avaliar o efeito da concentração de reagentes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{FeSO}_4$ ) e da temperatura (30 a 45 °C) na remoção de matéria orgânica, expressa como Carbono Orgânico Dissolvido (COD). O acoplamento dos processos Fenton e foto-Fenton também foi investigado em sistema reacional operado em batelada e de modo contínuo. A temperatura, na faixa estudada, não afetou a eficiência final dos processos Fenton e foto-Fenton acoplados. Concentrações dos reagentes de 4g/L ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e 0,4 g/L ( $\text{FeSO}_4$ ) permitiram obter remoções de COD superiores a 82% com tempos de reação iguais ou maiores do que 85 min. No sistema acoplado, operado continuamente, remoções de COD superiores a 75% foram obtidas com tempos de residência maiores que 85 min. Modelos empíricos foram empregados e permitiram prever, satisfatoriamente, a remoção de COD alcançada ao longo do tempo de reação.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

TREATMENT OF PETROLEUM REFINERY SOURWATER BY FENTON AND FOTO-FENTON PROCESSES

Alessandra Diniz Coelho

October/2004

Advisors: Márcia Walquíria Dezotti

Geraldo Lippel Sant'Anna Jr.

Department: Chemical Engineering

The aim of this work was to evaluate the performance of the Fenton and photo-Fenton processes applied to the treatment of a specific petroleum refinery effluent: sourwater. This stream contains slowly biodegradable organic compounds and presents toxicity, impairing the performance of the refinery's biological wastewater treatment system. Experiments were conducted in bench scale reactors, investigating the effect of reagents concentration ( $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{FeSO}_4$ ) and temperature (30 to 45 °C) on the removal of dissolved organic carbon (TOC). Coupling of Fenton and photo-Fenton processes was also investigated, using batch and continuous reaction systems. Temperature, in the range studied, did not affect the oxidation performance. Reagents concentrations of 4g/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 0.4 g/L  $\text{FeSO}_4$  enabled to reach 82% TOC removal after 85 min of reaction. Continuous process coupling led to TOC removals higher than 75% with hydraulic retention times higher than 85 min. Empirical models were used and were able to satisfactorily predict time course TOC removal increase.

## ÍNDICE

<b>1 – INTRODUÇÃO.E OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 – EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO.....	4
2.1.1 – Características das Águas Ácidas.....	8
2.1.2 – Tecnologias Aplicáveis no Tratamento de Efluente de Refinaria.	10
2.2 – PANORAMA DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	13
2.3 – PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON.....	17
2.3.1 – O Reativo de Fenton.....	17
2.3.2 – O Reativo de foto-Fenton.....	20
2.3.3 – Estudo Cinético dos Processos Fenton e foto-Fenton.....	23
2.3.4 – As Variáveis dos Processos Fenton e foto-Fenton.....	25
2.3.4.1 – <i>O efeito da Concentração Inicial dos íons Ferrosos.....</i>	<i>25</i>
2.3.4.2 – <i>O Efeito da concentração de Peróxido de Hidrogênio....</i>	<i>27</i>
2.3.4.3 – <i>O Efeito do íon Ferro (<math>Fe^{2+}</math> ou <math>Fe^{3+}</math>).....</i>	<i>31</i>
2.3.4.4 – <i>O Efeito do pH.....</i>	<i>33</i>
2.3.4.5 – <i>O Efeito da Temperatura.....</i>	<i>35</i>
2.3.5 – Os Reatores Foto-químicos.....	36
<b>3 – MATERIAS E MÉTODOS.....</b>	<b>40</b>
3.1 – O EFLUENTE INDUSTRIAL (ÁGUAS ÁCIDAS).....	40
3.2 – MATERIAIS, REAGENTES E OUTROS.....	41

3.3 – TESTES DE OXIDAÇÃO.....	41
3.3.1 – <i>Ensaio de oxidação sem emprego de radiação UV – Processo Fenton – Sistema reacional 1</i> .....	42
3.3.2 – <i>Ensaio de oxidação com emprego de radiação UV – Processo foto-Fenton – Sistema reacional 1</i> .....	43
3.3.3 – <i>Ensaio de oxidação com emprego de radiação UV – Processo foto-Fenton – Sistema reacional 2</i> .....	45
3.3.4 – <i>Ensaio contínuos de curta duração – Sistema reacional 3</i> .....	46
3.4 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO CONTÍNUA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO A MISTURA EFLEUNTE E SULFATO FERROSO.....	48
3.5 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ACOPLAMENTO DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON.....	48
3.6 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO FERROSO NA DEGRADAÇÃO DOS POLUENTES.....	49
3.7 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA.....	49
3.8 – AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE.....	50
3.9 – AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE.....	51
3.10 – AVALIAÇÃO DO TEOR DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENO.....	52
3.11 – AVALIAÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS.....	52
3.12 – METODOLOGIAS ANALÍTICAS.....	53
3.12.1 – <i>Carbono Orgânico Total Dissolvido (COD)</i> .....	53
3.12.2 – <i>Fenol</i> .....	54
3.12.3 – <i>Óleos e Graxas (TOG)</i> .....	54
3.12.4 – <i>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i> .....	54
3.12.5 – <i>Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)</i> .....	55
3.12.6 – <i>Medida de Nitrogênio Amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)</i> .....	55
3.12.7 – <i>Teor de Sólidos Totais e Voláteis Dissolvidos</i> .....	55
3.12.8 – <i>Concentração de Peróxido de Hidrogênio</i> .....	55



3.12.9 – <i>Fluxo Radiante</i> .....	56
3.12.10 – <i>Testes para Avaliação da Toxicidade</i> .....	56
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>58</b>
4.1 – AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO CONTÍNUA DO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	58
4.2 – AVALIAÇÃO DO ACOPLAMENTO DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON.....	59
4.3 – DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONCENTRAÇÕES DE REAGENTES.....	60
4.4 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO FERROSO NA DEGRADAÇÃO DOS POLUENTES.....	64
4.5 – AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO.....	66
4.6 – ACOMPANHAMENTO DO DESEMPENHO DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON AO LONGO DA REAÇÃO.....	67
4.7 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO REATOR FOTOQUÍMICO NA REMOÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO.....	69
4.8 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO COMBINADO FENTON E FOTO-FENTON EM OPERAÇÃO CONTÍNUA.....	70
4.9 – AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE E DA TOXICIDADE – EFLUENTE BRUTO E TRATADO.....	74
4.10 – REMOÇÃO DE POLUENTES ESPECÍFICOS E DE ÓLEOS E GRAXAS.....	76
4.11 – MODELAGEM DO SISTEMA FENTON EM BATELADA.....	78
4.12 – MODELAGEM DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON ACOPLADOS OPERANDO EM BATELADA.....	82
<b>5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	<b>89</b>
<b>6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>91</b>
<b>7 – ANEXOS</b> .....	<b>98</b>
7.1 – VALORES DE COD DETERMINADOS PERIODICAMENTE.....	98
7.2 – VALORES MÉDIOS DE REMOÇÃO DE COD E SEUS DESVIOS PADRÃO OBTIDOS EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES EMPREGADAS.....	99

7.3 – VALORES FINAIS MÉDIOS DO pH NO MEIO REACIONAL PARA OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON.....	100
7.4 – VALORES MÉDIOS DE REMOÇÃO DE COD OBTIDOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NOS PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON ACOPLADOS.....	101
7.5 – EFICIÊNCIA DO SISTEMA REACIONAL 2 OPERADO EM BATELADA.....	102
7.6 – ESTUDO DO DESEMPENHO DOS PROCESSOS ACOPLADOS OPERANDO CONTINUAMENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA.....	103
7.7 – DADOS UTILIZADOS PARA A AVALIAÇÃO DO MODELO DE CHAN (2003) PARA O PROCESSO FENTON.....	104
7.8 – DADOS UTILIZADOS PARA A VALIDAÇÃO DO MODELO EMPÍRICO PROPOSTO.....	105
7.9 – PROGRAMA GERADO NO SOFTWARE MATHCAD PARA DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE REAÇÃO PARA FENTON E FOTO-FENTON.....	108

## ÍNDICE DE FIGURAS

**Figura 2.1** – Fluxograma típico simplificado do processamento de uma refinaria de petróleo.

**Figura 2.2** – Fluxograma do processo para tratamento convencional de efluentes de uma refinaria de petróleo.

**Figura 2.3** – Esquema das reações envolvidas no processo de foto-Fenton.

**Figura 2.4** – Foto do reator solar parabólico em escala industrial.

**Figura 3.1** – Esquema do sistema *reacional 1* usado nos experimentos para Fenton.

**Figura 3.2** – Esquema do sistema *reacional 1* usado nos experimentos para foto-Fenton.

**Figura 3.3** – Representação do sistema *reacional 2*.

**Figura 3.4** – Sistema *reacional 3* – Processos fenton e foto-Fenton em série.

**Figuras 4.1** – Curvas de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) para diferentes condições experimentais.

**Figura 4.2** – Remoção global de carbono orgânico dissolvido (COD) no acoplamento dos processos Fenton e foto-Fenton em função das concentrações dos reagentes.

**Figura 4.3** – Remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) em função da concentração de  $\text{FeSO}_4$ .

**Figura 4.4** – Efeito da temperatura na remoção de carbono orgânico dissolvido (COD).

**Figura 4.5** – Desempenho dos processos Fenton e foto-Fenton, ao longo do tempo.

**Figura 4.6** – Remoção de COD utilizando o *sistema reacional 2* – processo foto-Fenton.

**Figura 4.7** – Foto do *sistema reacional 3* operado continuamente – Processos Fenton e foto-Fenton.

**Figura 4.8** – Variação temporal da conversão no *sistema reacional* 3, operado continuamente, até o estabelecimento do estado estacionário para diferentes tempos de residência.

**Figura 4.9** – Fração de COD não removida em função do tempo de residência no processo.

**Figura 4.10** – Curvas de decaimento do carbono orgânico dissolvido (COD) em função da concentração de sulfato ferroso – Processo Fenton.

**Figura 4.11** – Ajuste dos dados cinéticos ao modelo de Chan. Efeito da concentração de sulfato ferroso no processo Fenton.

**Figura 4.12** – Remoção de COD ao longo do tempo reacional.

**Figura 4.13** – Curvas teóricas – Modelo da Equação 41 e resultados experimentais para três ensaios distintos.

## ÍNDICE DE TABELAS

**Tabela 2.1** – Processos oxidativos avançados.

**Tabela 2.2** – Reatividade de alguns oxidantes.

**Tabela 2.3** – Taxas de reação de segunda ordem para radical hidroxila para uma variedade de substâncias.

**Tabela 3.1** – Caracterização das águas ácidas das amostras A e B.

**Tabela 3.2** – Condições operacionais iniciais.

**Tabela 3.3** – Condições operacionais dos ensaios para avaliação do desempenho do reator de 15 W.

**Tabela 3.4** – Condições operacionais do sistema operado continuamente.

**Tabela 3.5** – Condições operacionais para a avaliação da adição contínua de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Tabela 3.6** – Condições operacionais para avaliação do efeito da [FeSO<sub>4</sub>].

**Tabela 3.7** – Condições operacionais para a avaliação do efeito da temperatura – *Sistema reacional I* termostatizado.

**Tabela 3.8** – Condições operacionais utilizadas nos ensaios para os quais foi avaliada a biodegradabilidade do efluente tratado.

**Tabela 3.9** – Testes utilizados para avaliação da toxicidade.

**Tabela 3.10** – Condições dos testes de BTEX.

**Tabela 3.11** – Condições operacionais dos testes de Óleos e Graxas.

**Tabela 4.1** – Resultados da remoção de COD em função do tipo de adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Tabela 4.2** – Valores de remoção de COD para a avaliação da eficiência do acoplamento dos processos Fenton e foto-Fenton.

**Tabela 4.3** – Melhores valores de remoção de acordo com os processos Fenton e foto-Fenton e concentrações propostos por Castro (2004).

**Tabela 4.4** – Valores médios de remoção COD em função das concentrações dos reagentes.

**Tabela 4.5** – Eficiência do processo contínuo em função do tempo de residência no sistema utilizado para o processo contínuo.

**Tabela 4.6** – DQO, DBO5, razão DQO/DBO5 e razão DQO/COD para o efluente tratado pelos processos Fenton e foto-Fenton acoplados e operados continuamente.

**Tabela 4.7** – Toxicidade do efluente bruto e tratado utilizando o ensaio Microtox.

**Tabela 4.8** – Resultados de toxicidade aguda com o organismo *Artemia salina* (com e sem correção de salinidade).

**Tabela 4.9** – Resultados de toxicidade aguda com o organismo *Brachydanio rerio*.

**Tabela 4.10** – Concentração de BTEX para o efluente bruto e tratado por Fenton e foto-Fenton.

**Tabela 4.11** – Remoção de Óleos e Graxas para o sistema *reacional 3*.

**Tabela 4.12** – Condições operacionais dos ensaios para determinação dos parâmetros do modelo proposto por Chan et al. (2003).

**Tabela 4.13** – Valores dos parâmetros do modelo de Chan para o processo Fenton e coeficientes de correlação.

**Tabela 4.14** – Valores das constantes  $k_F$  e  $k_{FF}$  e das conversões  $X_F$  e  $X_{FF}$  para da um dos experimentos.

**Tabela 7.1** – Valores de COD medidos periodicamente.

**Tabela 7.2** – Valores médios de remoção de COD e seus desvios padrão para os processos Fenton e Fenton/foto-Fenton.

**Tabela 7.3** – Valores médios do pH no meio reacional.

**Tabela 7.4** – Eficiência de remoção de COD em função da temperatura de operação.

**Tabela 7.5** – Acompanhamento do desempenho do sistema *reacional 2* ao longo do tempo para dois grupos de concentrações de reagentes.

**Tabela 7.6** – Remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) no processo contínuo em função do tempo de residência.

**Tabela 7.7** – Valores de remoção de COD utilizados no modelo de Chan.

**Tabela 7.8** – Valores de remoção de COD para  $[\text{H}_2\text{O}_2]=4$  g/L e  $[\text{FeSO}_4]=0,4$  g/L.

**Tabela 7.9** – Valores de remoção de COD para  $[\text{H}_2\text{O}_2]=4$  g/L e  $[\text{FeSO}_4]=0,2$  g/L.

**Tabela 7.10** – Valores de remoção de COD para  $[\text{H}_2\text{O}_2]=4$  g/L e  $[\text{FeSO}_4]=0,13$  g/L.

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>API</b>	<i>American Petroleum Institute</i>
<b>BTEX</b>	Teor de Aromáticos, como Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
<b>COD</b>	Carbono Orgânico Dissolvido
<b>COT</b>	Carbono Orgânico Total
<b>CO<sub>2</sub></b>	Gás Carbônico
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>FAD</b>	Flotador por Ar Dissolvido
<b>FEEMA</b>	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
<b>FeSO<sub>4</sub></b>	Sulfato Ferroso
<b>HAPs</b>	Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de Hidrogênio
<b>HO<sub>2</sub>•</b>	Radical Perhidroxila
<b>H<sub>2</sub>S</b>	Ácido Sulfídrico
<b>N</b>	Nitrogênio
<b>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Nitrogênio Amoniacal
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amônia
<b>NTU</b>	“Nefelometric Turbidity Unit”
<b>OG</b>	Teor de Óleos e Graxas
<b>•OH</b>	Radical Hidroxila



<b>PA</b>	Reagente Pró-análise
<b>pH</b>	Potencial de Hidrogênio
<b>POA</b>	Processos Oxidativos Avançados
<b>SAO</b>	Separador Água e Óleo
<b>•R</b>	Radical Orgânico
<b>RH</b>	Composto Orgânico
<b>SST</b>	Sólidos Suspensos Totais
<b>SSV</b>	Sólidos Suspensos Solúveis
<b>UV</b>	Radiação Ultravioleta

## 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Água, pré-requisito para a vida e recurso chave para a humanidade, é abundante na Terra. Porém, 97,5% da água é salgada. Do restante 2,5% de água não salgada, 70% está congelada nas calotas glaciais polares, e o remanescente está, principalmente, presente como umidade do solo ou em aquíferos subterrâneos inacessíveis. Menos de 1% dos recursos hídricos do mundo são realmente acessíveis para uso humano e, ademais, este recurso está desigualmente distribuído (WHO, 2002 apud MALATO *et al.*, 2003a).

Os efluentes dos processos industriais são fontes potenciais de poluição e processos de tratamento devem ser empregados antes do seu descarte nos corpos receptores. Para remover matéria orgânica, processos biológicos são usualmente utilizados por serem, em geral, eficientes e econômicos. Em alguns casos, no entanto, devido às características do efluente, como alto teor de matéria orgânica, toxicidade e presença de compostos recalcitrantes, os processos biológicos não podem ser usados na remoção dos poluentes (SAN SEBASTIÁN MARTINEZ *et al.*, 2003). Para esses casos, pré-tratamentos químicos podem ser considerados para remover poluentes, de forma que este efluente possa então ser posteriormente tratado por via biológica ou até mesmo ser reutilizado. Dentre as tecnologias disponíveis estão os processos de transferência de fase (como carvão ativado, peneiras moleculares, troca-iônica, etc), os processos de separação por membranas, os processos de regeneração catalítica e os processos de oxidação avançada.

Os processos oxidativos avançados (POA) caracterizam-se por suas propriedades catalíticas e fotoquímicas e baseiam-se em reações de degradação oxidativa, nas quais radicais orgânicos instáveis são gerados a partir de reação, fotocatalisada ou não. Dentre os POA merecem destaque os processos Fenton e foto-Fenton, que têm mostrado grande eficiência na remoção dos poluentes orgânicos

recalcitrantes e de toxicidade, atingindo-se as exigências de qualidade e possibilitando o reuso de águas.

Nas refinarias e nas indústrias petroquímicas há um grande interesse na melhoria do gerenciamento de efluentes através da otimização do uso da água e introdução de tecnologias de reciclo dentro do processo de produção, assim como melhorar a qualidade do efluente final (BAGAJEWICZ, 2000).

A remoção dos contaminantes, seguida de reuso, provoca um impacto direto no volume de água fresca utilizada no processo. A intenção é modificar o processo produtivo e de tratamento de efluentes, buscando-se maximizar o reuso (SAVELSKI *et al.* apud CRUZ, 2000).

Junto com o aumento da quantidade de água consumida vem o aumento exponencial do custo da água industrial, que inclui o custo do tratamento necessário para atingir a qualidade da água requerida para uma aplicação específica, e/ou o custo do tratamento posterior (CENTI *et al.*, 1999). Com o custo da água aumentando cada vez mais, chegará um ponto em que as tecnologias existentes (ou que estão sendo desenvolvidas) farão com que o reciclo e o reuso da água torne-se uma operação viável (HANCOCK, 1999).

Algumas correntes nas refinarias são tratadas individualmente por apresentarem características recalcitrantes e serem nocivas aos microrganismos presentes no tratamento biológico. Dentre estas, está a corrente denominada águas ácidas. As águas ácidas são originalmente águas de processo, sendo assim, de alto custo para a refinaria. A corrente de águas ácidas é uma das mais preocupantes devido principalmente à sua composição. Ela contém gás sulfídrico, amônia, óleo dissolvido, mercaptans, fenol e hidrocarbonetos, sólidos suspensos, além de altos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) e elevada demanda química de oxigênio (DQO) (EPA, 1995).

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade do emprego do reativo de Fenton, acoplado ao foto-Fenton, para o tratamento das águas ácidas de refinaria de petróleo. As águas ácidas apresentam alto teor de matéria orgânica, toxicidade e presença de compostos recalcitrantes. Além de ser um efluente oleoso, sendo assim, inibidor do tratamento biológico, ele é altamente corrosivo.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Investigar o uso da adição contínua do  $H_2O_2$ ;
- ✓ Determinar as melhores condições operacionais (concentração dos reagentes, temperatura, tempo de oxidação), objetivando a otimização dos processos oxidativos investigados.
- ✓ Investigar o desempenho de um sistema, composto por um reator de mistura e de um reator fotoquímico, operado continuamente, na remoção dos poluentes presentes na corrente de águas ácidas, ajustado as melhores condições operacionais.
- ✓ Aplicar o modelo proposto por Chan *et al.* (2003), no processo Fenton, de forma a prever a remoção de matéria orgânica obtida no processo Fenton.
- ✓ Aplicar um modelo empírico, de forma a determinar as constantes cinéticas globais para os processos Fenton e foto-Fenton acoplados.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

A água é um elemento extremamente importante para as indústrias químicas, petroquímicas e correlatas. Destilação a vapor, extração líquido-líquido e operações de lavagem estão entre os processos presentes em refinarias e plantas de indústrias químicas, nos quais a água é intensamente utilizada. Nas refinarias, vapor d'água é usado nas unidades de destilação atmosférica e a vácuo, assim como, no hidro-craqueamento, no craqueamento catalítico (FCC), no adoçamento, no hidrotreatamento, no craqueamento térmico e na alquilação, entre outros. Vale citar que a água é usada também nas dessalgadoras para remover gotas de água salgada presentes no petróleo, carreando outros contaminantes, como  $H_2S$ , sólidos suspensos, amônia, entre outros. Na água proveniente do tratamento caústico os principais contaminantes são  $H_2S$ , amônia, fenol e mercaptans (BAGAJEWICZ, 2000).

Os efluentes que são gerados numa refinaria variam grandemente, tanto na concentração de poluentes, quanto na vazão com a qual são descartados. A variabilidade é função de muitos fatores, como: origem do óleo cru, processos e produtos utilizados, formas de operação das unidades, programação das campanhas de refino, etc. As refinarias de petróleo geram efluentes líquidos em quantidades, que são relativamente proporcionais às quantidades de óleo refinado. Nas onze refinarias do Sistema Petrobras são gerados entre 0,40 e 1,60  $m^3$  efluente/ $m^3$  de óleo refinado em planta (FICA PIRAS, 2000).

Dois tipos de água compõem o efluente de uma refinaria, se a água provém de contato direto com o óleo como parte do processo, é chamada de água oleosa; mas, se é proveniente de limpezas de pátios, tanques ou caminhões é denominada água contaminada. As águas oleosas compreendem principalmente vapores condensados que estiveram em contato com hidrocarbonetos brutos, em algumas das torres das

diferentes operações. O vapor é usado como meio inerte para diminuir as pressões parciais dos hidrocarbonetos durante as etapas de destilação ou sistemas catalíticos e térmicos de conversão (FICA PIRAS, 1993).

O processo de refino de petróleo inclui diferentes sub-processos e em cada um deles há geração de despejos líquidos, que apresentam características qualitativas e quantitativas, em termos de poluentes, bastante variáveis (JONES apud FICA PIRAS, 1993). Alguns desses sub-processos são comentados a seguir.

a) Fracionamento de cru

Esta etapa tem três fontes possíveis de produção de rejeitos. Água é descartada quando separada dos hidrocarbonetos na corrente de topo do fracionador. Esta é a maior fonte de sulfetos, especialmente quando são processados crús salinos. Também estão presentes óleo, cloretos, mercaptans e fenóis. Parte desta água, conhecida também como água de lavagem ácida, pode retornar à dessalgadora se não estiver muito contaminada. Uma segunda possível corrente de efluentes líquidos provém das tomadas de amostras, embora parte do óleo possa ser recuperada por separação. O condensador barométrico, usado para diminuir a pressão na destilação à vácuo, também é gerador de efluentes. Originam-se ali emulsões de óleo em água muito estáveis.

b) Craqueamento catalítico

Esta é uma das etapas que produz maior quantidade de água salina, proveniente da estripagem por vapor e dos topos dos fracionadores (usados para recuperar os vários produtos do reator catalítico). Dependendo do tipo de crú processado, as quantidades de sulfetos e fenóis na água descartada podem chegar a ser importantes, além do teor alto de matéria orgânica e do pH também elevado.

c) Reforma catalítica

Este processo proporciona um aumento da octanagem das naftas alimentadas, sendo gerador de muito pouco efluente. Os possíveis poluentes desse efluente são sulfetos, amônia, mercaptans e óleo.

d) Hidrotratamento

É usado para saturar olefinas e remover compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio do petróleo craqueado. Há diferentes sub-processos que se diferenciam pelos catalisadores usados. A procedência principal das águas poluídas é o acumulador do topo da torre de fracionamento e essas águas contêm principalmente sulfetos e amônia, podendo conter fenóis.

A água de produção é aquela que vem em contato com o óleo cru durante o transporte à planta. O óleo cru contém parafinas, naftenos e aromáticos. Os compostos orgânicos que podem se dissolver em água são, em geral, compostos de baixa massa molar e voláteis. Os biocidas, que eventualmente acompanham a mistura água-óleo, são os ácidos fórmico e acético, entre outros. Isopropanol pode ser usado como aditivo e acetona pode estar presente como impureza. Estes compostos todos estão contribuindo para o teor de carbono orgânico total presente nesse efluente. A água de produção entra diretamente no circuito de tratamento de efluentes de uma refinaria, quando não é a porção que acompanha o cru durante a estocagem (FICA PIRAS, 1993).

A Figura 2.1 mostra um fluxograma típico simplificado do processamento de uma refinaria de petróleo.





A Petrobras, em suas onze refinarias no País, duas na Bolívia e uma na Argentina, produz em seus campos de petróleo 1,636 milhão de barris de petróleo e 39,9 milhões de m<sup>3</sup> de gás natural diariamente e processa 1,680 milhão de barris de petróleo bruto por dia. Em função desses números, a Petrobras implementou um Sistema de Gestão Ambiental e Segurança Operacional para assegurar o bom funcionamento da empresa, bem como para prevenir riscos advindos das suas operações (PETROBRAS, 2004).

A gestão de segurança, meio ambiente e saúde da Companhia investiu, até 2003, mais de US\$ 1 bilhão para reduzir emissões, resíduos, efluentes e aprimorar a prevenção e o controle de acidentes em todas as suas unidades. O Cenpes (Centro de Pesquisas da Petrobras) está pesquisando tecnologias não só para a redução da geração de efluentes, como também para implementar a reutilização da água, reduzindo ao máximo o seu consumo nos processos operacionais (PETROBRAS, 2004).

O programa de Excelência em Gestão Ambiental e Segurança Operacional destinou R\$ 578 milhões para a implantação e aprimoramento dos processos de tratamento de efluentes líquidos em todas as unidades operacionais da empresa, de modo a melhorar a sua qualidade. Nesse sentido, estão em curso diversos projetos de pesquisa para adaptar as técnicas de tratamento às especificidades de cada unidade (PETROBRAS, 2004).

### **2.1.1 – Características das Águas Ácidas**

As águas ácidas são águas de processo, sendo assim, águas de alto custo para a Refinaria. Há, portanto, oportunidade para se avaliar formas de tratamento que reduzam a concentração de matéria orgânica e a toxicidade desse efluente, permitindo futuramente o seu reuso. A Refinaria de Duque de Caxias (REDUC), localizada no

município de Duque de Caxias, Estado do Rio de Janeiro, gera 70 m<sup>3</sup>/h de águas ácidas.

A corrente de águas ácidas de uma refinaria é uma das mais preocupantes, devido principalmente à sua composição. Ela contém gás sulfídrico, amônia, óleo dissolvido, mercaptans, fenol e hidrocarbonetos, sólidos suspensos, além de altos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) e elevada demanda química de oxigênio (DQO) (EPA, 1995). Esta água apresenta pH básico, em torno de 9,0. No entanto, é denominada de águas ácidas devido ao seu odor característico.

Além do problema causado pela descarga destas águas, um outro problema de grande importância está associado a este efluente, o seu caráter corrosivo. As quinze maiores empresas do setor de petróleo (inclusive a Petrobras) lançaram um estudo, em 2001, para determinar as causas do efeito corrosivo das águas ácidas. Estima-se que foram gastos US\$ 50 milhões, no ano 2000, no tratamento e recuperação de unidades industriais devido aos problemas causados por estas águas (HPI, 2001).

As águas ácidas são geradas quando o vapor de água é injetado em algumas unidades de processamento de petróleo para diminuir as pressões parciais dos hidrocarbonetos, com o intuito de se trabalhar em condições menos drásticas de temperatura. Na saída de topo de cada torre existe um vaso separador trifásico que separa o gás, o óleo e a água, sendo que esta água é denominada água ácida (EPA, 1995).

As águas ácidas passam por uma torre retificadora para remoção de amônia e gás sulfídrico, por arraste, para posteriormente serem enviadas para o tratamento biológico. No tratamento biológico, a estabilização é feita por microrganismos, que degradam os poluentes utilizando-os como fonte de carbono, obtendo da sua metabolização a energia necessária para a sobrevivência e reprodução. Os principais contaminantes presentes neste efluente são: fenóis, sulfetos e mercaptans, amônia, cianetos, fosfatos, nitratos e nitritos, metais pesados (chumbo, cromo, e zinco) e óleo

que, por ser imiscível com a água, tende a formar um filme que a isola do ambiente externo, dificultando a entrada de O<sub>2</sub> e de luz, além de dificultar a evaporação, prejudicando o equilíbrio térmico (CASTRO, 2003).

A Solvay Interox comercializa um processo para tratamento das águas ácidas, que utiliza o reagente Fenton, tanto como substituto das torres retificadoras, como processo de polimento do efluente destas torres. Além desta aplicação, este mesmo processo se aplica em outras inúmeras situações em tratamento de efluentes como pré-tratamento de efluentes, eliminação de H<sub>2</sub>S solúvel no vapor condensado de usinas termelétricas, reutilização de águas residuárias industriais, entre outras (SOLVAY INTEROX, 2001; US Patent 5.621.097, 1997).

Outro tratamento alternativo é o proposto pela empresa Hydrometrics, chamado HERO (High Efficiency Reverse Osmosis). Neste caso, a empresa propõe realizar alterações na configuração das membranas convencionais de osmose inversa para eliminar a intolerância destas às quantidades de óleos e graxas presentes neste tipo de efluente. O fabricante realizou um teste com as águas ácidas de uma refinaria dos EUA e obteve como resultado uma redução de 99% de sulfetos e amônia (HYDROMETRICS, 2002; US Patent 5,925,255, 1999).

### **2.1.2 – Tecnologias Aplicáveis ao Tratamento de Efluentes de Refinaria**

As refinarias de petróleo tipicamente utilizam tratamentos primário e secundário de efluentes. Algumas refinarias empregam tratamentos adicionais, conhecidos como tratamentos terciários.

Os tratamentos primários consistem da separação de óleo, água e sólidos em dois estágios. No primeiro estágio emprega-se um separador API, no interior do qual o efluente se movimenta lentamente, permitindo que o óleo livre flutue na superfície e seja retirado por pás e os sólidos assentem no fundo e sejam deslocados para um

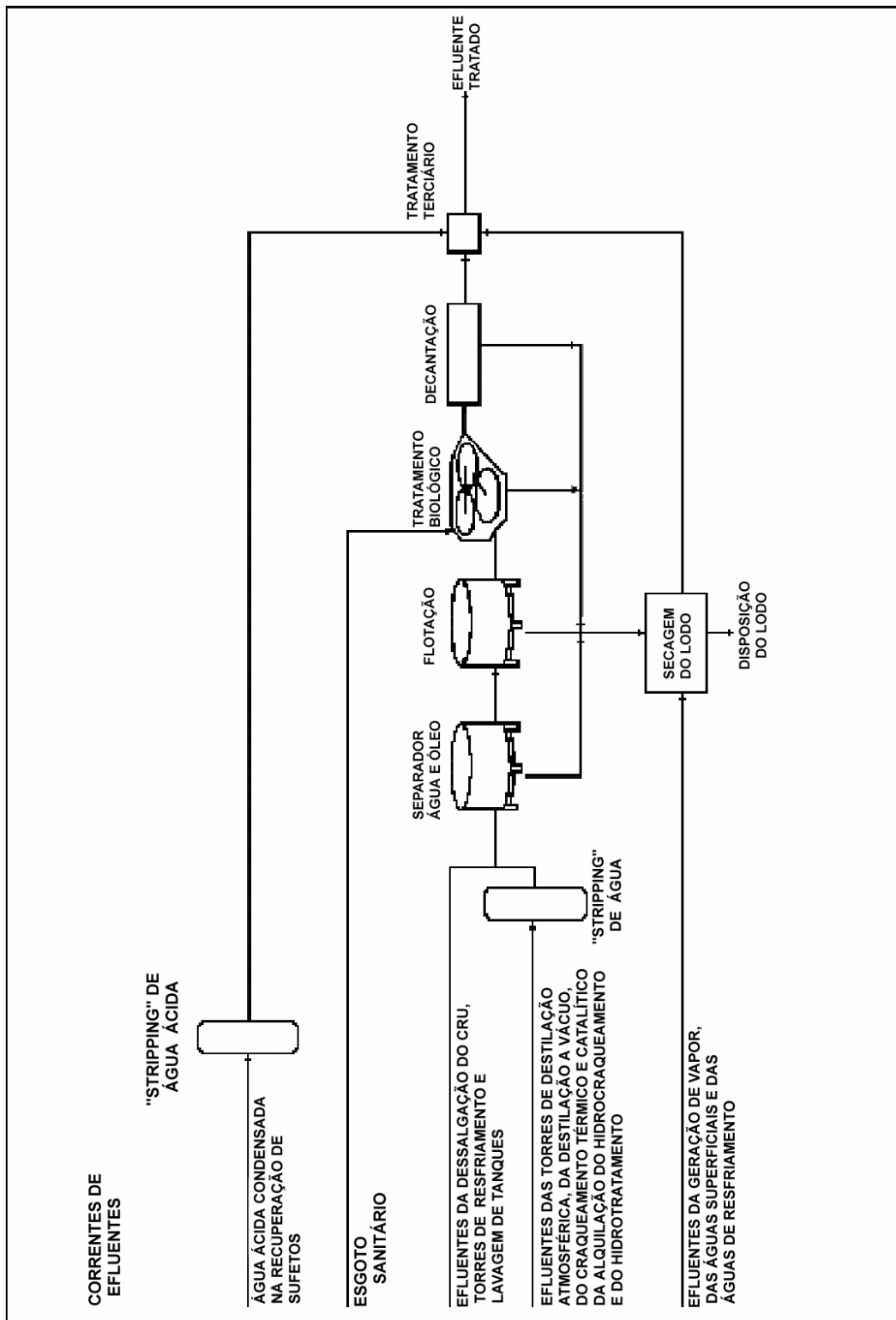
coletor de lodo. O segundo estágio utiliza métodos físicos ou químicos para separar o óleo emulsificado do restante do efluente. Os métodos físicos podem incluir o uso de uma série de lagoas de decantação com um tempo longo de retenção, ou o uso de flotadores por ar dissolvido (FAD). Os métodos químicos podem utilizar como coagulante, tanto o cloreto férrico, quanto o sulfato de alumínio para retirar impurezas na forma de espuma ou de lodo.

No tratamento secundário o óleo dissolvido e outros poluentes orgânicos são biologicamente degradados por microrganismos. O tratamento biológico pode ser realizado por diferentes técnicas, incluindo lodos ativados, biofiltros de percolação, sistemas biológicos rotativos. Neste estágio há geração de lodo biológico, como resíduo, que pode ser tratado anaerobicamente, sendo o resíduo final adequadamente disposto.

Os tratamentos terciários, também chamados de polimento, são dedicados a remover poluentes específicos e condicionar o efluente para descarte nos corpos receptores ou para reuso, sendo destinado novamente ao processo. Estes tratamentos podem envolver processos biológicos, membranas, adsorção em carvão ativado, filtros de areia, entre outros e tem como objetivo para remover poluentes que tenham permanecido após o tratamento secundário.

Todas as refinarias da Petrobras possuem tratamentos primários (separadores API e de placas, com a finalidade de separar o óleo da água), e secundários (lagoas aeradas e de lodos ativados). Mas, desde agosto de 2000, a refinaria Gabriel Passos (REGAP), em Minas Gerais, já conta com um tratamento terciário – o biodisco, sistema para remoção de nitrogênio que também será implementado nas refinarias Alberto Pasqualini (REFAP) e Duque de Caxias (REDUC) (PETROBRAS, 2004).

A Figura 2.2 mostra o fluxograma do tratamento convencional do efluente de uma refinaria de petróleo.



**Figura 2.2 - Fluxograma do processo para tratamento convencional de efluentes de uma refinaria de petróleo**

Fonte: EPA, 1995.

Certas correntes de efluente da refinaria são tratadas separadamente, antes do tratamento convencional, para remover contaminantes que não são facilmente tratados depois que se misturam com as outras correntes. Uma dessas correntes é a de águas ácidas, proveniente dos separadores trifásicos.

## 2.2 – PANORAMA DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

As técnicas usualmente adotadas para minimizar a poluição por óleo mineral são baseadas em métodos de separação de fases e/ou adsorção em materiais ativos em suspensão (PATTERSON, 1985). Essas técnicas não permitem a remoção completa dos poluentes orgânicos das águas, as quais ainda podem conter significantes concentrações de contaminantes (ANDREOZZI *et al.*, 1999b).

Muitas vezes a destruição de poluentes tóxicos, bem como de compostos recalcitrantes, só é possível utilizando-se tecnologias não biológicas. E muitas vezes, as tecnologias convencionais de separação de fases não proporcionam bons resultados. Sendo assim, tecnologias mais efetivas devem ser aplicadas. Dentre essas, se encontram os Processos Oxidativos Avançados (POA).

A grande vantagem dos POA é que eles podem levar à mineralização dos contaminantes gerando dióxido de carbono e água, ou a transformação dos poluentes em produtos menos prejudiciais ao meio ambiente (ANDREOZZI *et al.*, 1999a). Os POA, que operam a temperatura e a pressão ambiente, são eficientes e podem ser implantados em pequenas unidades; fatos esses que os tornaram bastante competitivos.

A Tabela 2.1 apresenta uma lista de diferentes processos oxidativos avançados (POA).

**Tabela 2.1 - Processos oxidativos avançados**

Processos Oxidativos Avançados	
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$	Fenton-like
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}) / \text{UV}$	Foto-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$ - Oxalato	Foto-Fenton - like
$\text{Mn}^{2+} / \text{ácido Oxálico} / \text{Ozônio}$	
$\text{TiO}_2 / \text{UV} / \text{O}_2$	Fotocatálise
$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$	Peroxidação
$\text{O}_3 / \text{UV}$	Oxidação por $\text{O}_3/\text{UV}$
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	Oxidação por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Fonte: Andreozzi *et al.* (1999a)

Os processos oxidativos avançados, embora façam uso de diferentes sistemas de reação, são todos caracterizados pelo mesmo caráter químico: produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  (AZBAR *et al.*, 2004.).

O radical hidroxila é uma das espécies químicas mais reativas que se conhece, menos reativa apenas que o elemento flúor, como pode ser observado na Tabela 2.2 (h2o2.com, 2004).

**Tabela 2.2 - Reatividade de alguns oxidantes**

<b>Espécie Reativa</b>	<b>Capacidade de Oxidação Relativa (C<sub>12</sub>=1,0)</b>
Flúor	2,23
Radical Hidroxila	2,06
Oxigênio Atômico	1,78
Peróxido de Hidrogênio	1,31
Dióxido de Cloro (ClO <sub>2</sub> )	1,15
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	1,0
Iodo (I <sub>2</sub> )	0,54

Fonte: h2o2.com, 2004

Radicais •OH são espécies extraordinariamente reativas, que atacam a maioria das moléculas orgânicas com constantes de reação, usualmente, da ordem de  $10^6$  -  $10^9$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, como mostra a Tabela 2.3. Eles também são caracterizados pela pequena seletividade de ataque, que é um atributo proveitoso para um oxidante usado em tratamento de efluentes e outras aplicações ambientais (ANDREOZZI *et al.*, 1999a).

**Tabela 2.3 - Taxas de reação de segunda ordem para radical hidroxila para uma variedade de substâncias**

<b>Compostos Orgânicos</b>	<b>Constante de Reação (M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)</b>
	<b>•OH</b>
Benzeno	$7,8 \times 10^9$
Tolueno	$7,8 \times 10^9$
Clorobenzeno	$4 \times 10^9$
Tricloroetileno	$4 \times 10^9$
Tetracloroetileno	$1,7 \times 10^9$
<i>n</i> -Butanol	$4,6 \times 10^9$
<i>t</i> -Butanol	$0,4 \times 10^9$

Fonte: ANDREOZZI *et al.*, 1999a



A versatilidade dos POA é grandemente acentuada pelo fato de que eles oferecem diferentes meios possíveis para a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$ , permitindo, assim, obter-se melhor conformidade com o tratamento específico requerido.

As potencialidades oferecidas pelos POA podem ser exploradas para integrar os tratamentos biológicos, auxiliando na degradação de substâncias tóxicas ou refratárias, podendo ser acoplado como pré ou pós-tratamento de um processo biológico (ANDREOZZI *et al.*, 1999a).

Mishra *et al.* (1995) sugerem que somente efluentes com quantidades relativamente pequenas de COD ( $\leq 5,0$  g/L) podem ser apropriadamente tratados por meio destas técnicas, visto que, concentrações altas de COD poderiam requerer um alto consumo de reagentes, implicando em alto custo. Efluentes, com quantidades maiores de poluentes, podem ser mais convenientemente tratados por meio de oxidação úmida ou incineração.

Por outro lado, Leite (2004) obteve remoção de COD de até 70 %, utilizando o processo foto-Fenton, no tratamento de efluente proveniente de planta de catalisadores químicos, que apresentava 16.400 mg/L de COD. Neste caso o POA foi aplicado como um pré-tratamento ao processo biológico.

Estudos atuais têm mostrado a alta eficiência dos POA quando aplicados seletivamente no tratamento de efluentes e solos contaminados com petróleo. Os POA são tecnicamente viáveis para tratar efluentes compostos por multicomponentes. Além disso, os POA são eficientes para remoção poluentes prioritários, como orgânicos refratários, pela mineralização completa ou pela transformação em substâncias orgânicas simples, mais facilmente biodegradáveis (STEPNOWSKI *et al.*, 2002; NEYENS *et al.*, 2003; SAN SEBASTIÁN MARTINEZ *et al.*, 2003; KAVITHA *et al.*, 2004).

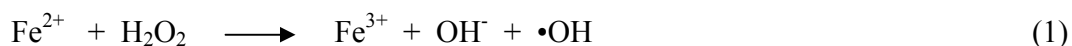
Os POA são classificados como processos homogêneos ou heterogêneos, dependendo do estado físico do catalisador. O processo denominado fotocatalise, por exemplo, é um processo heterogêneo, no qual o  $\text{TiO}_2$  é fixado na parede do reator ou disperso no meio reacional. Comparados aos POA heterogêneos, os processos homogêneos apresentam baixa resistência à transferência de massa entre as fases e favorecem uma rápida degradação dos poluentes. Dentre os POA homogêneos, UV/ $\text{O}_3$  e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  requerem uma grande quantidade de oxidante e doses de radiação UV para se obter mineralização eficiente, tornando-os, em alguns casos não viáveis economicamente (KAVITHA *et al.*, 2004).

### 2.3 – PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON

#### 2.3.1 – O Reagente de Fenton

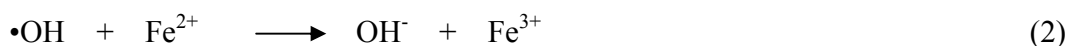
O reagente de Fenton foi descoberto há aproximadamente 100 anos, mas sua aplicação para a destruição de substâncias orgânicas não havia ocorrido até os anos 60 (HUANG *et al.* apud NEYENS *et al.*, 2003). Os processos de tratamento por reação de Fenton são conhecidos por serem muito eficientes na remoção de vários poluentes orgânicos recalcitrantes. A principal vantagem é a completa oxidação de contaminantes a compostos simples, como por exemplo,  $\text{CO}_2$ , água e sais inorgânicos. A reação de Fenton se caracteriza pela dissociação do oxidante e a formação de radicais hidroxila altamente reativos, que atacam e destroem os poluentes orgânicos (NEYENS *et al.*, 2003).

O processo Fenton, que envolve uma mistura de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, gera radicais hidroxilas  $\bullet\text{OH}$  na temperatura ambiente, como descrito por Walling (1975), segundo a Equação 1.

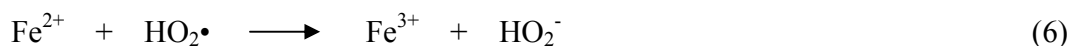
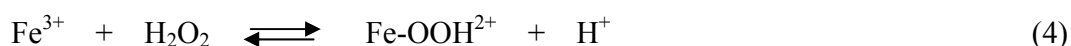


Os radicais hidroxila têm potencial de oxidação de 2,8 V e são capazes de oxidar um extenso grupo de substâncias orgânicas presentes em efluentes. O processo Fenton vem sendo investigado no tratamento de efluentes contendo fenol (ESPLUGAS *et al.*, 2002; MALATO *et al.*, 2003), fenol e cloro-fenóis (KANG *et al.*, 2002) e 2-4 dicloro-fenol (CHAMARRO *et al.*, 2001). A maior vantagem do processo de Fenton é que os reagentes são seguros para o manuseio e para o meio ambiente. Não são requeridos aparatos complicados e sistemas pressurizados para o processo, tornando-o uma tecnologia possível para ser transferida diretamente da escala do laboratório para uma maior escala (ANDREOZZI *et al.*, 1999; KAVITHA *et al.*, 2004).

Os radicais hidroxila podem reagir com o íon  $\text{Fe}^{2+}$ , segundo a Equação 2 ou reagir com poluentes orgânicos, conforme a Equação 3. A reação representada pela Equação 3 refere-se à oxidação dos poluentes orgânicos presentes no efluente. Para se manter o ciclo da reação é necessário que o íon  $\text{Fe}^{3+}$  seja convertido novamente a íon  $\text{Fe}^{2+}$  para favorecer o caminho apresentado na Equação 1.



O íon  $\text{Fe}^{3+}$  decompõe cataliticamente o  $\text{H}_2\text{O}_2$  seguindo um mecanismo radicalar que envolve os radicais hidroperoxila, como apresentado nas Equações de 4 a 7.





As reações apresentadas nas Equações 5 e 7 levam à regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  que, por sua vez, pode reagir novamente com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerando os radicais  $\cdot\text{OH}$ , segundo a Equação 1.

Uma ampla variedade de aplicações do processo Fenton vem sendo relatada na literatura, como o tratamento de efluentes têxteis (PÉREZ *et al.*, 2002), de efluentes de indústrias de corantes (KUO, 1992) e efluentes fenólicos (KAVITHA *et al.*, 2004).

Apesar do forte poder oxidativo do reagente de Fenton, existem espécies que demonstram resistência à oxidação por essa reação. Estas espécies são pequenos alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano), n-parafinas e ácidos carboxílicos de cadeias pequenas (málico, oxálico, acético, malêico). Estes últimos são, de fato, produtos muito interessantes, típicos da oxidação de grandes moléculas após a etapa de fragmentação (CHAMARRO *et al.*, 2001).

Esplugas *et al.* (2002) utilizaram o processo de Fenton para degradar fenol em soluções aquosas. Eles obtiveram remoções que variaram entre 32,2 a 100%, dependendo das concentrações dos reagentes utilizadas. Todos os experimentos tiveram duração de 9 minutos e foram realizados em pH 5, original da amostra.

Chamarro *et al.* (2002) utilizaram o processo Fenton na degradação de diferentes compostos orgânicos (ácido fórmico, fenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenoxiacético e nitrobenzeno) em soluções aquosas. Eles conseguiram eliminar as substâncias tóxicas e aumentaram a biodegradabilidade do efluente.

San Sebastián Martínez *et al.* (2003) utilizaram o processo Fenton para reduzir a demanda química de oxigênio (DQO) de um efluente proveniente de indústria

farmacêutica, caracterizado pelo alto valor de DQO (362.000 mg/L) e baixo valor de demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Obtiveram remoção de 56,4% de DQO para concentrações de 3M e 0,3M de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso, respectivamente.

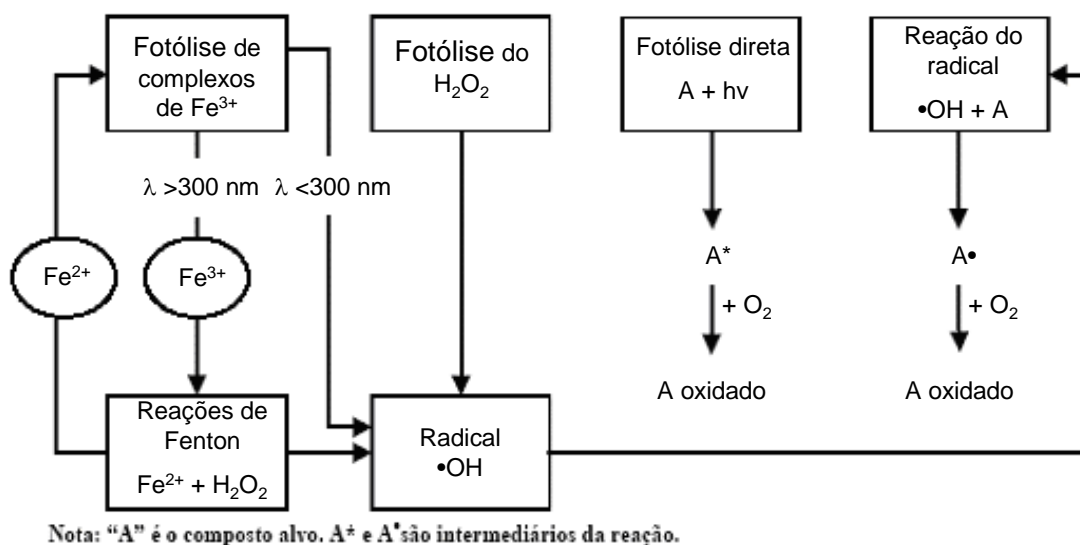
Millioli *et al.* (2003) aplicaram o processo Fenton no tratamento de areia de praia contaminada por derramamento de petróleo e obtiveram 97% de remoção do óleo e 31% de degradação do óleo bruto. Ao final do tratamento o sobrenadante foi considerado biodegradável.

### 2.3.2 – O Reagente de foto-Fenton

Segundo Andreozzi *et al.* (1999a) a degradação dos compostos orgânicos pela reação de Fenton pode ser fortemente acelerada pela irradiação com luz UV. A este processo fotoquímico dá-se o nome de foto-Fenton. A faixa de luz onde o processo foto-Fenton ocorre é de 180-400 nm, isto é, ultravioleta e parte do visível (PARSONS, 2004).

O processo foto-Fenton é caracterizado pela adição de peróxido de hidrogênio (agente oxidante), íons ferro (catalisador) e irradiação UV à solução que se deseja degradar (MALETZKY *et al.*, 1998).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) (1998) apresentou um esquema das principais reações envolvidas no processo foto-Fenton, conforme mostrado na Figura 2.3.

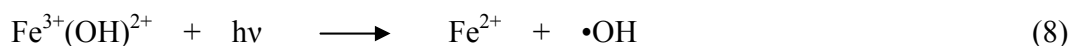


**Figura 2.3 - Esquema das reações envolvidas no processo foto-Fenton**

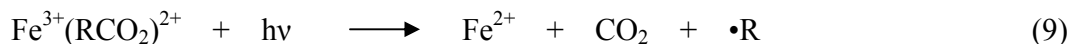
Fonte: EPA,1998.

A aceleração da reação de Fenton pela irradiação UV ocorre devido aos seguintes fatores: (1) a foto-redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ ; (2) a foto-descarboxilação do complexo carboxilato férrico; e (3) a fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esses três mecanismos estão descritos a seguir:

(1) **foto-redução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$** : A irradiação do íon hidroxilado de  $\text{Fe}^{3+}$  em soluções aquosas produz o íon  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\bullet\text{OH}$ , conforme a Equação 8 (Ghaly *et al.*, 2001; Will *et al.*, 2004).



(2) **foto-descarboxilação do complexo carboxilato férrico**: os íons  $\text{Fe}^{3+}$  formam complexos estáveis e pares de íons associados com carboxilatos e policarboxilatos. Estes complexos são fotoquimicamente ativados e geram íons  $\text{Fe}^{2+}$  quando irradiados, conforme a equação 9.



(3) **fotólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**: a ocorrência de quebra da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pela irradiação UV é pequena quando estão presentes no meio reacional complexos de ferro. A cisão homolítica da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gera dois radicais hidroxila, conforme a Equação 10.



Os complexos de ferro formados exercem um papel importante, porque eles sofrem uma seqüência de reações, conhecidas como “transferência de carga entre o ligante e o metal”, conforme as Equações 11, 12 e 13. Se o ligante L for a água, outro radical  $\bullet\text{OH}$  é gerado e se L for um ácido carboxílico simples, ele será diretamente oxidado a dióxido de carbono (MALETZKY *et al.*, 1998).



Goi *et al.* (2002) observaram que a concentração residual do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 4-12% da inicial após o tratamento por Fenton e 0,5-3,1% após o tratamento por foto-Fenton, quando do tratamento de efluente sintético contendo compostos nitrofenólicos. Desse modo, a taxa de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento por foto-Fenton foi maior devido ao sinergismo entre o Fe<sup>2+</sup> e a radiação UV (YANG *et al.*, 1998).

Em processos foto-Fenton as reações são realizadas em sistemas homogêneos, representando uma importante vantagem em comparação com os processos baseados na irradiação de um fotocatalisador sólido suspenso em uma mistura (WILL *et al.*, 2004), como no caso da fotocatalise.

A principal desvantagem do processo foto-Fenton é o consumo de energia pelas lâmpadas elétricas, que pode ser superada pelo uso de luz solar (WILL *et al.*, 2004). Pérez *et al.* (2002) estudaram o efeito de três fontes de irradiação UV na degradação de efluente da indústria têxtil (COD=605±9 mg/L), dentre elas a luz solar, e observaram que a eficiência do processo, em termo de remoção de carbono orgânico dissolvido, foi praticamente a mesma para as três fontes (30-35%).

O tempo de reação necessário para a reação de foto-Fenton é extremamente baixo e depende do valor do pH de operação e das concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de ferro a serem adicionados (GHALY *et al.*, 2001).

### 2.3.3 – Estudo Cinético dos Processos Fenton e foto-Fenton

A origem do radical hidroxila na ausência de irradiação é explicada pelo mecanismo da reação em cadeia do radical livre (PIGNATELLO *et al.*, 1999). Como mostra a Equação 1, o íon ferroso Fe<sup>2+</sup> inicia e catalisa a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, resultando na geração de radicais hidroxila. Porém, pode atuar no papel inverso, de capturador destes radicais livres, como ilustrado na Equação 2. A geração dos radicais livres envolve uma seqüência de reações em fase aquosa.

O íon férrico Fe<sup>3+</sup> formado pode reagir com o peróxido de hidrogênio, decompondo-o em água e oxigênio, segundo a Equação 4. As Equações 4 a 7 ilustram a formação do íon ferroso e dos radicais livres. As Equações 4 e 5 se referem ao sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup>.



Os radicais hidroxila podem oxidar compostos orgânicos (RH) por abstração de próton, como mostra a Equação 14, produzindo radicais orgânicos que são muito reativos e podem novamente ser oxidados iniciando uma reação em cadeia, conforme as Equações 15 e 16 (VENKATADRI *et al.* apud NEYENS *et al.*, 2003). O conjunto de reações composto pelas Equações 14,15 e 16 refere-se à propagação do radical.



O radical orgânico livre produzido na reação 14 pode ser, também, oxidado pelo  $\text{Fe}^{3+}$ , reduzido pelo  $\text{Fe}^{2+}$ , ou dimerizado, de acordo com as Equações 17 a 19.



A seqüência de reações ilustrada pelas Equações 20 a 23 é aceita atualmente como a das reações do reagente Fenton (NEYENS *et al.*, 2003).



Os íons férrico gerados na seqüência de reações das Equações 20 a 23 se complexam, formando estruturas capazes de coagular, carreando os sólidos suspensos. Desta forma, algumas vezes se torna necessária uma etapa de coagulação após a reação.

As reações de terminação, propagação e redução de ferro competem pelo radical hidroxila, levando a uma decomposição não produtiva do peróxido de hidrogênio, limitando a reação.

Na fase clara (irradiada) a taxa de formação do radical hidroxila é aumentada por foto-reações do  $H_2O_2$  ( $\lambda < \sim 360\text{nm}$ ) com  $Fe^{3+}$  produzindo diretamente  $\bullet OH$  ou regenerando o  $Fe^{2+}$ , como mostram as Equações 9,10 e 11.

A taxa de reação é geralmente limitada pela geração de radicais  $\bullet OH$  e menos limitada pelo tipo de efluente a ser tratado. Este processo é geralmente utilizado como pré-tratamento, pois em baixas concentrações de COD as reações dos radicais hidroxila com o peróxido de hidrogênio e com o ferro oxidado não podem mais ser desprezadas (h2o2.com apud CASTRO, 2004).

#### 2.3.4 – As Variáveis dos Processos Fenton e foto-Fenton

##### 2.3.4.1 – *Efeito da Concentração Inicial dos Íons Ferrosos*

Na ausência de ferro, não há evidência de formação dos radicais hidroxila, quando, por exemplo,  $H_2O_2$  é adicionado a um efluente fenólico (h2o2.com, 2004).

Quando a concentração de ferro aumenta, as taxas de remoção dos poluentes aumentam até um certo ponto, a partir do qual, posteriores incrementos dessa variável

são inócuos (h2o2.com, 2004). Em muitos casos, o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{+2}$  provoca, além do aumento da velocidade de muitas reações, um aumento da conversão final do poluente específico, em termos de COD ou de sua concentração. O aumento de remoção da matéria orgânica com o aumento da concentração de íons ferrosos é atribuído ao aumento da velocidade das reações de oxidação – redução (redox) de tais íons (CHAMARRO *et al.*, 2001).

Em processos que utilizaram o reativo de Fenton para tratamento de efluentes contendo corantes, Kuo (1992) demonstrou que o aumento da concentração dos íons ferrosos, além de intensificar as reações redox, provocou também a coagulação de substâncias presentes no efluente, melhorando a remoção de matéria orgânica e de cor.

Uma grande quantidade de ferro contribui também para o aumento do teor de sólidos totais dissolvidos e para a diminuição da translucidez do efluente, prejudicial no caso do processo fotoassistido.

Quando a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  empregada excede a de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o tratamento tende a ter o efeito de uma coagulação química. Quando ocorre o inverso, o tratamento tem o efeito de uma oxidação por peróxido de hidrogênio (NEYENS *et al.*, 2003).

Kim *et al.* (1997) observaram a existência de uma condição ótima na dosagem inicial de ferro em sistemas irradiados. Ghaly *et al.* (2001) observaram que elevadas concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  provocaram o aparecimento de turbidez marrom, que limitou a penetração da radiação UV e acelerou a recombinação dos radicais  $\bullet\text{OH}$  formados no meio, conforme a Equação 24. Esses fenômenos explicariam o comportamento do íon ferro nos sistemas Fenton e foto-Fenton. É, portanto, desejável que a concentração de ferro seja tal, que minimize a recombinação do radical  $\bullet\text{OH}$  e a produção de lodo proveniente dos complexos hidroxilados deste metal.



O emprego de radiação UV em pH próximo a 3 promove a fotólise do complexo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , segundo a Equação 8. Assim, obtendo-se níveis de  $\bullet\text{OH}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  mais elevados quando comparados aos do sistema Fenton convencional. Portanto, as dosagens ótimas iniciais de ferro encontradas para sistemas irradiados são bem menores do que em sistemas convencionais com desempenhos semelhantes. Esse fato leva a uma redução do volume de lodo gerado quando se trabalha com sistemas irradiados.

Um outro fator responsável pela diminuição da reatividade do sistema com altas concentrações de ferro é a formação de precipitados de hidróxidos de ferro, em pH próximo a 3, o hidróxido férrico precipita quando a concentração de  $\text{Fe}^{+3}$  é superior a 60 mg/L (YANG *et al.*, 1998). A separação dos hidróxidos de ferro insolúveis ou coloidais da solução, através de filtros com diâmetro de poros em torno de 0,45  $\mu\text{m}$ , conduz à interrupção das reações de oxidação (SUN *et al.*, 1993).

Kavitha *et al.* (2004) utilizaram o precipitado gerado pelo aumento do pH no processo Fenton, na forma de íon férrico, como fonte de ferro para um novo processo Fenton (sem redução para íon ferroso). O processo de degradação se iniciou após um intervalo de tempo de 2 horas. A existência dessa prolongada fase lag talvez tenha sido causada devido à baixa reatividade do íon férrico para iniciar a reação Fenton.

#### 2.3.4.2 – Efeito da Concentração de Peróxido de Hidrogênio

Geralmente, as taxas de oxidação e as conversões finais são melhoradas quando se aumenta o teor de peróxido (CHAMARRO *et al.*, 2001). Em sistemas irradiados, a degradação da matéria orgânica, em termos de DQO, é mais elevada do que, teoricamente, seria esperado quando se utiliza  $\text{H}_2\text{O}_2$  até 50% do valor estequiométrico ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :DQO). Isto pode ser explicado pelo efeito dos íons ferro, pela

fotólise dos hidroxí-complexos de ferro, pela ação direta da radiação UV sobre os poluentes orgânicos, pelo aumento das taxas de geração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e de radicais hidroxila. Quando níveis de peróxido acima de 50% do estequiométrico são utilizados, a remoção da DQO é menor do que o teórico esperado, portanto, a adição excessiva não incrementa o desempenho do processo. Este comportamento é fruto da decomposição do peróxido na presença de excesso de radicais hidroxila formados, segundo a Equação 25. Este efeito foi evidenciado por Kim *et al.* (1997) na degradação do chorume e por Nogueira e Guimarães (2000) na degradação de ácido dicloacético, mostrando que há uma relação ótima entre o teor de peróxido e o de matéria orgânica inicial.



Um efeito negativo do excesso de peróxido de hidrogênio é o fato de ele capturar radicais  $\bullet\text{OH}$  e, conseqüentemente, promover redução nas taxas de oxidação (SCHULTE *et al.*, 1995; LIN *et al.*, 1997; RODRIGUES *et al.*, 2002; PHILIPPOPOULOS *et al.*, 2003). Desta maneira, a dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  deve ser ajustada de forma que seja totalmente utilizada, pois seu excesso pode acarretar reações não produtivas, levando à queda na eficiência da reação desejada (GUWY *et al.* Apud LEITE, 2002) e, posteriormente, acarretando efeitos deletérios à biota presente em sistemas de tratamento biológico quando associados a processos oxidativos (TEIXEIRA, 2002).

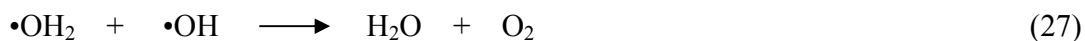
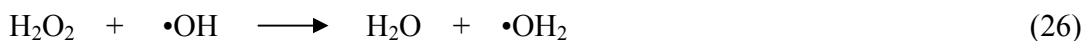
Para uma dada quantidade de matéria orgânica, a condição ótima de oxidação dependerá principalmente das características do efluente, do possível sinergismo entre os vários poluentes presentes e da estrutura molecular dos mesmos (KUO, 1992). Quando a DQO está sendo utilizada como parâmetro de monitoramento, deve-se prestar atenção à obtenção dos resultados, pois um excesso de peróxido ocasiona leituras intensificadas de DQO. Estima-se que 1 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual contribua

com 0,26 mg/L de DQO adicional, em consequência disto, quantidades em excesso não são recomendadas (BRILLAS *et al.*, 1998).

O peróxido de hidrogênio, em sistemas irradiados, é mais rapidamente esgotado do que em sistemas sem radiação UV. Neste último caso, a remoção de matéria orgânica ocorre enquanto houver H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional. A fotólise do peróxido de hidrogênio, em sistemas irradiados, é a responsável pela elevada taxa de consumo deste reagente. Entretanto, resultados mostram que a remoção de matéria orgânica continua ocorrendo mesmo quando o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tenha sido completamente convertido, indicando que as reações do sistema foto-Fenton prevalecem sobre as reações 1, 2 e 3 (LIN *et al.*, 1997).

Um outro aspecto que merece comentários diz respeito à taxa de adição do peróxido de hidrogênio. Bandara *et al.* (1997) observaram que se consegue obter um aumento da taxa de mineralização (em torno de 12 vezes) quando o peróxido não é totalmente adicionado no início da reação.

Teel *et al.* (2001) estudaram variações da reação de Fenton. Segundo estes autores, a adição paulatina do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao meio reacional com o excesso de ferro minimizou os efeitos deletérios de captura de radicais, pelas reações representadas pelas Equações 26 e 27. Com a adição paulatina, os pesquisadores obtiveram conversões próximas à estequiométrica.



Sung-Ho *et al.* (1998) observaram que a adição contínua de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> causou um aumento de 55% para 73 % na degradação de uma mistura de óleo diesel e querosene, em relação à degradação alcançada quando a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi única e no início da reação.

Dois fatos podem explicar esse comportamento: i) o peróxido de hidrogênio, mesmo em condições ótimas, atua como um capturador de radicais  $\bullet\text{OH}$ , conforme apresentado na Equação 26 e ii) pode ocorrer forte acúmulo dos intermediários formados pelos radicais  $\bullet\text{OH}$ .

Ghiselli (2001) apresentou outro inconveniente do excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na reação Fenton, argumentando que o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxida o íon ferroso para férrico, com geração de água e oxigênio molecular, conforme a Equação 28.



De acordo com a Degussa, fabricante de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a propriedade do peróxido de hidrogênio de se decompor exotermicamente na presença de determinadas impurezas que atuam como catalisadores, com formação de oxigênio e água, é muito importante para o manuseio e o armazenamento dessa substância, bem como para o acompanhamento das reações químicas. A reação de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é abaixo apresentada na Equação 29.



A estabilidade das soluções de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é influenciada pela temperatura, concentração, pelo pH e acima de tudo, pela presença de impurezas que possam levar à decomposição, que é manifestada pelo desprendimento de gás e pelo aumento da temperatura (h2o2.com, 2004).

O aumento da temperatura provoca a decomposição do peróxido, sabendo-se que a velocidade de reação aumenta de um fator de aproximadamente 2,2 para cada incremento de  $10^\circ\text{C}$ . Os estabilizadores possuem pouco efeito nesta propriedade. Portanto, sem resfriamento, a decomposição segue um curso auto-acelerado, fato de grande importância na armazenagem do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (h2o2.com, 2004).

O pH tem grande influência na estabilidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A faixa de pH que promove melhor estabilidade para as soluções de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se situa entre 3,5 e 4,5. Acima de pH 5,0 a velocidade de decomposição aumenta rapidamente (h2o2.com, 2004).

#### 2.3.4.3 – Efeito do Íon Ferro ( $\text{Fe}^{+2}$ ou $\text{Fe}^{+3}$ )

Em muitas aplicações, não há muita diferença quando se utiliza sais de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , em virtude da elevada rapidez com que se forma o ciclo catalítico, quando o peróxido de hidrogênio está em abundância ( $\text{H}_2\text{O}_2$  maior que 25 mg/L). Em concentrações menores que 25 mg/L, alguns autores sugerem que seja usado o íon ferroso para que seja evitada uma fase *lag* no início do processo (h2o2.com, 2004). Essa fase se caracteriza por um período de tempo no qual a remoção dos poluentes é praticamente nula.

Pignatello *et al.* (1997) evidenciaram a existência da fase *lag* durante a decomposição do fenol atribuída às baixas concentrações de ferro total (menores que 3,0 mg/L). Esses autores, com base nos resultados experimentais, afirmaram que: (i) a fase *lag* diminui com o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , (ii) quando todo o ferro está presente, inicialmente no estado ferroso, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  cai em mais de uma ordem de grandeza durante o primeiro minuto da reação e (iii) quando todo o ferro está presente inicialmente no estado férrico, a fase *lag* alcança o seu maior tempo de duração, caindo rapidamente após 70 min de reação.

Resumidamente, constata-se que quanto menor for a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , maior será a duração da fase *lag*. Ou seja, esses íons devem estar presentes inicialmente em uma concentração tal que minimize os efeitos indesejáveis da fase *lag*, e mais ainda, este comportamento persistirá até que intermediários redutores sejam formados.



Comparando a atividade dos íons ferroso e férrico, pode-se supor que existe uma reação em dois estágios no sistema utilizando o reativo de Fenton. Mesmo que os dois íons tenham a capacidade de reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , existe uma diferença aparente nas taxas de reação. Lu *et al.* (1997) ao comparar a adição isolada de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  e a adição de uma mistura desses íons, sugerem que a seqüência mais eficiente seria:  $\text{Fe}^{2+} > (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) > \text{Fe}^{3+}$ .

A razão principal para que ocorram dois estágios de oxidação é que o íon ferroso reage rapidamente com o peróxido de hidrogênio formando uma grande quantidade de radicais hidroxilas que reagem rapidamente com os poluentes, degradando-os em pouco tempo (fase  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Os íons férricos produzidos podem reagir com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  para produzir  $\bullet\text{HO}_2$  e íon ferroso. Tanto  $\bullet\text{HO}_2$  como  $\bullet\text{OH}$  podem reagir com os poluentes. O radical  $\bullet\text{HO}_2$  reage com velocidade inferior à do radical  $\bullet\text{OH}$ . O  $\text{Fe}^{3+}$  tem atividade catalítica inferior à do  $\text{Fe}^{2+}$  e pode formar complexos com os poluentes ou com seus intermediários. Conseqüentemente, a taxa de oxidação do segundo estágio (fase  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) é menor que a do primeiro (fase  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) (MALIK *et al.*, 2003).

Segundo a EPA, a taxa de reação iniciada com o  $\text{Fe}^{2+}$  é bem superior àquela da reação iniciada com o  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Isso se explica pela baixa reatividade do íon férrico com o peróxido.

Barton *et al.* (1999) estudaram a aplicação da reação de Fenton para degradação de EDTA marcado com  $\text{C}_{14}$  radioativo, acompanhando a liberação do marcador para reações (pH=5) catalisadas com ferro em três estados de oxidação { $\text{FeSO}_4$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ),  $\text{FeCl}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e  $\text{Fe}^0$  (pó de ferro)}. Após 24 horas de reação a  $20^\circ\text{C}$ , o sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  apresentou um desempenho bastante superior aos demais. A baixa eficiência da reação  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeCl}_3$  pode ser explicada pelo pH da reação igual a 5, que facilita a formação de hidróxidos.

Por outro lado Kwan *et al.* (2004) obtiveram maior eficiência na remoção do herbicida 2,4-diclofenoxiacético utilizando  $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  comparado ao processo foto-Fenton convencional ( $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Os autores observaram que o oxalato férrico, fonte de  $\text{Fe}^{3+}$ , reage mais rápido com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  do que o  $\text{FeSO}_4$ , fonte de  $\text{Fe}^{2+}$ , na presença da irradiação UV.

#### 2.3.4.4 – O Efeito do pH

O pH tem se mostrado um fator muito importante para a eficiência do processo Fenton. O pH do meio reacional afeta a oxidação de compostos orgânicos, tanto inibindo a formação do radical  $\bullet\text{OH}$ , como alterando a forma do catalisador e degradando o oxidante (JADER, 2004). O pH próximo a 3 tem se mostrado como valor ótimo de operação para a maioria das aplicações (LIN *et al.*, 1999).

Uma das justificativas para este comportamento é a diminuição do potencial de oxidação dos radicais  $\bullet\text{OH}$  em pH básico:  $E^\circ_{(\text{pH}=0)}=2,8\text{V}$  e  $E^\circ_{(\text{pH}=14)}=1,95\text{V}$ . Além do mais, a concentração do carbono inorgânico e de espécies hidrolíticas do ferro são fortemente afetadas pelo valor do pH.

É importante considerar que durante os processos foto-assistidos o pH do meio reacional diminui devido à formação de espécies ácidas. Por essa razão, é necessário ajustar o pH da água tratada para um valor que possibilite a obtenção de alta eficiência na remoção do poluente. Para a maioria dos poluentes comuns os valores recomendados de pH se encontram entre 3,0 e 5,0 (ANDREOZZI *et al.*, 1999b).

Em sistemas irradiados, as espécies hidrolíticas do ferro apresentam um papel importante na oxidação dos poluentes, sendo facilmente fotolisadas devido aos seus espectros de absorção na região do UV. Fazem parte dessas espécies  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$ . A espécie  $\text{FeOH}^{2+}$  é predominante quando o pH está na faixa

de 2,5 a 5,0. Em pH superior a 4 ocorre a formação de hidróxidos de ferro, que diminuem a concentração de ferro (II) disponível para a reação (PÉREZ *et al.*, 2002; GOGATE *et al.*, 2004) e a decomposição do peróxido de hidrogênio será intensificada (h2o2.com, 2004). A formação de hidróxidos de ferro também é prejudicial por gerar turbidez, reduzindo a penetração de radiação UV (KIM *et al.*, 1997). Porém, na faixa de pH de 2,0 a 4,0, mais  $\text{Fe(OH)}^+$  é formado e sua atividade é maior que as outras espécies de ferro, provavelmente por isso se obtenham melhores resultados neste valor de pH (MALIK *et al.*, 2003). Constata-se, portanto, que o valor ótimo de pH é influenciado por dois fatores antagônicos: a formação de hidróxidos de ferro e de  $\text{Fe(OH)}^+$ .

O peróxido de hidrogênio torna-se também instável em soluções básicas e pode se decompor segundo a Equação 30, perdendo a sua capacidade de oxidação e dificultando o estabelecimento de um efetivo sistema de reações redox (KUO, 1992).



Philippopoulos *et al.* (2003) observaram que em pH ácido os componentes fenólicos estão presentes na solução como moléculas e elas, por conseguinte absorvem uma porção muito pequena de irradiação. Conseqüentemente, quase toda radiação contribui para a decomposição do peróxido de hidrogênio.

Ghaly *et al.* (2001) citaram que a reação de foto-Fenton foi fortemente afetada pelo pH. Os autores concluíram que as máximas eficiências de degradação de p-clorofenol (99,85%) foram obtidas em pH igual a 3, tanto no sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>3+</sup> quanto no sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>. Para valores de pH superiores a 4, a remoção deste composto decresceu, atingindo cerca de 70% para os dois sistemas em pH 5. Segundo estes autores, a principal causa dessa queda de desempenho seria a precipitação do ferro na forma de hidróxidos.

Hwan *et al.* (2004) observaram, na degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético por  $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ , o decaimento da eficiência do processo de 2,6 vezes e 9,6 vezes quando o pH inicial aumentou de 2,8 para 5,1 e depois para 9,0, respectivamente.

#### 2.3.4.5 – *Efeito da Temperatura*

É conhecido que o aumento de temperatura acelera a remoção de matéria orgânica, contudo aplicações práticas apenas são viáveis quando o efluente a ser tratado se encontra aquecido; nestes casos o uso de temperatura acima da ambiente pode trazer benefícios operacionais, de projeto ou econômicos (YANG *et al.*, 1998). Quando se aumenta a temperatura, diminui-se o tempo necessário para se obter uma dada remoção de matéria orgânica, visto que as reações redox do sistema Fenton são sensíveis a esta variável (KUO, 1992). A taxa de reação, no processo Fenton, aumenta com o aumento da temperatura, sendo o efeito dessa variável mais pronunciado em temperaturas maiores que 20 °C. Em muitas aplicações práticas, as faixas de temperatura situam-se entre 20 e 50 °C. Porém, temperaturas em torno de 40 e 50 °C promovem queda na eficiência de utilização do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Isto ocorre devido à decomposição térmica acelerada do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em oxigênio e água. A maioria das aplicações comerciais do processo de Fenton ocorre a temperaturas entre 20-40°C (h2o2.com, 2004).

Efeitos de aumento da temperatura podem ser notados no decorrer do processo, quando se aplicam altas concentrações de peróxido ou quando se usa radiação UV. À medida que as reações de Fenton se processam a temperatura aumenta, acelerando as reações de oxidação ou, por outro lado, diminuindo a eficiência do processo em virtude da decomposição do peróxido. Os efeitos provocados pela aplicação de UV devem ser contornados no próprio projeto dos reatores, prevendo-se sistemas de resfriamento ou recirculação (WILL *et al.*, 2004). A utilização de altos teores de peróxido (10 a 20 g/L) pode ser alcançada operando-se

na forma de batelada alimentada (h2o2.com, 2004). Para tratamento de poluentes resistentes, o controle na adição seqüencial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no processo de Fenton, deve ser feito, de modo a atenuar o aumento da temperatura, que ocorre ao longo da reação. Esses efeitos podem ser esperados quando se trabalha com concentrações altas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10-20 g/L) (h2o2.com, 2004).

### 2.3.5 – Os Reatores Fotoquímicos

A eficiência dos processos fotoquímicos é dependente também do tipo e da geometria dos reatores utilizados. As geometrias são diversas e a potência das lâmpadas utilizadas também. A energia elétrica é um dos componentes essenciais para os processos oxidativos avançados (POA). Dependendo do tipo de POA empregado, a radiação UV (de comprimento de onda entre 100 a 400 nm) ou a radiação visível (400 a 700 nm) é usada para produzir radicais •OH. O comprimento de onda requerido para que um POA seja realizado é geralmente determinado pelo princípio envolvido na produção de radicais •OH pelo processo escolhido. Por exemplo, para a fotocatalise (UV/TiO<sub>2</sub>) são requeridas lâmpadas que emitam um comprimento de onda menor que 387,5 nm, isto porque o TiO<sub>2</sub> possui um gap de 3,2 eV e pode ser ativado pela radiação UV de comprimento de onda menor que 387,5 nm. Em alguns casos, a radiação solar pode ser usada, pois o seu espectro se inicia em um comprimento de onda de aproximadamente 300 nm (EPA, 1998).

O espectro UV é arbitrariamente dividido em três bandas: UV-A (315 a 400 nm), UV-B (280 a 315 nm) e UV-C (100 a 280 nm) (PHILIPS LIGHTING apud EPA, 1998). Das três bandas, UV-A e UV-C são geralmente usadas em aplicações ambientais. A radiação UV-A é também chamada de radiação de ondas longas ou de luz negra. A maioria das lâmpadas UV-A tem seu pico de emissão em 365 nm, algumas têm seu pico em 350 nm. A radiação UV-C, que é também chamada de radiação de ondas curtas, é usada para desinfecção de água e efluentes (EPA, 1998).

Andreozzi *et al.* (1999b) utilizaram um reator de vidro anular equipado com uma camisa de quartzo inerte e com uma lâmpada de baixa pressão (modelo UV 17F, Helios Italquartz), que possuía um poder nominal de 17W e emitia em um comprimento de onda de 254 nm, para a degradação de efluente de refinaria de petróleo. Obtiveram remoção de 80 a 90% em termos de carbono orgânico dissolvido (COD), com um tempo de reação de aproximadamente de 30 minutos.

Pulgarin *et al.* (1999) utilizaram, na degradação do ácido para-nitrotolueno-orto-sulfônico (*p*-NTS), um reator anular, equipado com uma lâmpada de média pressão de Hg, de 400W e de 40 cm de comprimento e munido de uma camisa de resfriamento. Em torno da lâmpada havia uma espiral de vidro de 20m de comprimento e 8mm de diâmetro, de forma a ocluir a lâmpada no centro da espiral. A radiação predominante foi de 366 nm com 50% de rendimento de uma lâmpada de média pressão de Hg (equivalente a aproximadamente 15W). Após o processo fotoquímico o efluente passava por um reator de leito fixo, que consistia de uma coluna preenchida com recheio comercial colonizado por lodo biológico. Os autores obtiveram remoção de COD de 95% com tempo de residência de 6,67 horas, operando continuamente com recirculação. Remoção completa de COD (100%) foi obtida em 1,22 horas, com o reator operado em batelada. Este mesmo reator foi também usado por Sarrai *et al.* (2002) para a degradação de compostos biorecalcitrantes (*p*-nitrotolueno-orto-ácido sulfônico e outros) e por Rodriguez *et al.* (2002) na degradação de poluentes de efluente da indústria têxtil.

Ghaly *et al.* (2001) utilizaram, para a degradação de *p*-clorofenol, um reator cilíndrico de quartzo, equipado com uma lâmpada de alta pressão de Hg de 700 W. O reator estava imerso em um tubo de vidro e a lâmpada possuía um sistema de resfriamento, localizado entre a lâmpada e o tubo de vidro. A solução foi circulada a uma vazão de 200 L/h, com tempo de irradiação de 45 minutos. Os autores obtiveram remoção de *p*-clorofenol de 99,85% para o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III) e 96,5% para o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II).

Goi *et al.* (2002) utilizaram, para degradação de compostos nitrofenólicos, um reator cilíndrico de vidro equipado com uma lâmpada de baixa pressão de Hg de 10W. O sistema foi operado em batelada e a solução foi agitada magneticamente. O comprimento de onda foi de 254 nm. Foram estudados os seguintes processos: fotólise, Fenton e foto-Fenton. Os autores investigaram o tempo de reação necessário para que fosse alcançada a conversão de 90% dos nitrofenólicos e concluíram que o processo foto-Fenton foi o mais eficiente.

Philippopoulos *et al.* (2003) investigaram a degradação dos poluentes de um efluente oleoso proveniente de uma indústria de lubrificante (COD= 9000 mg/L), em um reator cilíndrico, equipado com uma lâmpada de baixa pressão de Hg de 18 W. A lâmpada foi inserida e centrada dentro do reator e o sistema foi operado em batelada com recuperação do efluente a uma vazão de 110 mL.min<sup>-1</sup> e com um tempo de retenção de 150 minutos. O comprimento de onda máximo fornecido pela lâmpada foi de 253,7 nm. Os autores obtiveram remoção de COD de 20% e 45% para os processos de fotólise e foto-Fenton, respectivamente.

Malato *et al.* (2003) utilizaram, para degradação de soluções de pesticidas, um reator em escala piloto, no qual a fonte de radiação foi a luz solar. O reator em escala piloto é de mesma conformação do em escala industrial, ilustrado na Figura 2.4. A planta piloto foi composta de dois sistemas com três coletores, um tanque e uma bomba. Cada coletor consistiu de oito tubos conectados em série, montados em uma plataforma fixa inclinada a 37°. A vazão de circulação da solução foi de 20 mL/min. A intensidade global de irradiação típica de um dia de sol na Espanha é de 30 W/m<sup>2</sup>. Os autores observaram um total desaparecimento dos compostos chaves tanto por foto-Fenton quanto por fotocatalise (TiO<sub>2</sub>/UV), sendo que a duração do processo foto-Fenton foi menor. Este reator foi utilizado também por Fernández *et al.* (2002), na degradação de solução de Methomyl (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S), por Gernjak *et al.* (2003) na degradação de compostos fenólicos e por Kositzki *et al.* (2004) na degradação de poluentes de efluente municipal.



**Figura 2.4 – Foto do reator solar parabólico em escala industrial**

Kavitha *et al.* (2004) utilizaram, na degradação de solução de fenol, dois tipos de reatores: um com radiação artificial e outro com radiação solar. O reator com radiação artificial foi equipado com uma lâmpada de média pressão de Hg de 150W emitindo com comprimento de onda 254 nm. O reator solar se localizava na China onde a intensidade global de irradiação solar era de 400-595 W/m<sup>2</sup>. Os autores observaram uma degradação do fenol de 96% em 25 minutos para o reator solar e 15 minutos para o reator artificial.



### 3. - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – O EFLUENTE INDUSTRIAL (ÁGUAS ÁCIDAS)

O efluente utilizado foi proveniente da Unidade de Águas Ácidas (U-1910 da Refinaria Duque de Caxias/Petrobras). Foram coletadas duas amostras de efluente, sendo a primeira (amostra A) utilizada para avaliação dos processos Fenton e foto-Fenton em regime de batelada e a segunda (amostra B) utilizada para avaliação dos processos Fenton e foto-Fenton acoplados em regime contínuo de operação. As duas amostras foram coletadas em períodos em que a unidade estava funcionando sem qualquer problema operacional, num dia sem chuvas. As amostras foram mantidas abaixo de 4°C no Laboratório de Controle de Poluição das Águas da COPPE/UFRJ. O parâmetro de interesse, COD, foi periodicamente determinado nas amostras estocadas. Na Tabela 3.1 encontra-se a caracterização das duas amostras do efluente.

**Tabela 3.1 - Caracterização das águas ácidas das amostras A e B**

Parâmetros	Amostra A	Amostra B
DQO (mg/L)	850	1020
COD (mg/L)	400±35	297±20
DBO <sub>5</sub>	-	570
Fenol (mg/L)	98	128
Amônia (mg/L)	5,1	21,1
SST (mg/L)	n.d.	n.d.
SSV (mg/L)	n.d.	n.d.
pH	8,0	8,2
Turbidez (NTU)	52	22,0
Sulfetos (mg/L)	15	23

n.d. – não detectável

### 3.2 – MATERIAIS, REAGENTES E OUTROS

O peróxido de hidrogênio utilizado nos testes em batelada foi fornecido pela MERCK e o utilizado nos testes em contínuo foi fornecido pela VETEC, ambos com concentração de 30% v/v. Foram realizadas análises nos dois frascos para se determinar a variação do teor de  $H_2O_2$  nas soluções originais fornecidas pelo fabricante. Os resultados mostraram que as soluções de peróxido de hidrogênio permaneceram estáveis. Esse comportamento é fruto da presença de estabilizantes (agentes quelantes), de cuidados de manipulação (evitando contaminações diretas ou cruzadas), do armazenamento sob refrigeração ( $4^\circ C$ ) e dos cuidados para não exposição à radiação ultravioleta.

O sulfato ferroso utilizado em todos os testes foi o  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , que foi fornecido pela VETEC.

A lâmpada utilizada nos testes em batelada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 250 W de intensidade e foi fornecida pela PHILLIPS e a lâmpada utilizada nos testes em contínuo foi uma lâmpada germicida de baixa pressão de 15 W de intensidade.

O pH reacional foi medido ao longo dos experimentos e observou-se que com a introdução dos reagentes o mesmo caía de 8,0 para 2,5, não sendo assim, necessário o ajuste do mesmo para que os processos Fenton e foto-Fenton tivessem um melhor desempenho. No final de cada experimento o pH era de aproximadamente 3,0 a 3,5.

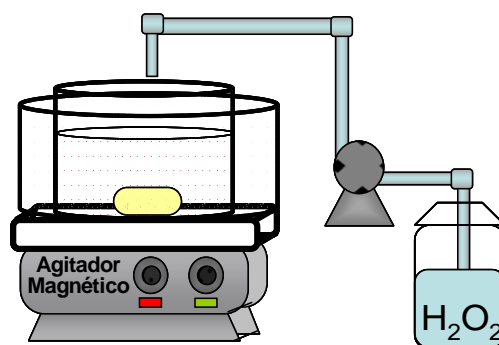
### 3.3 – TESTES DE OXIDAÇÃO

Foram realizados testes de oxidação empregando-se, basicamente, três sistemas reacionais, que encontram-se descritos mais adiante neste tópico. Para um

dos sistemas foi feita uma exaustiva investigação das condições operacionais do processo Fenton, variando-se as concentrações dos reagentes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{FeSO}_4$ ) e o tempo reacional. Os resultados obtidos auxiliaram na seleção das condições operacionais que foram aplicadas nos demais sistemas reacionais.

### 3.3.1 – Ensaio de oxidação sem emprego de radiação UV – Processo Fenton – Sistema reacional 1

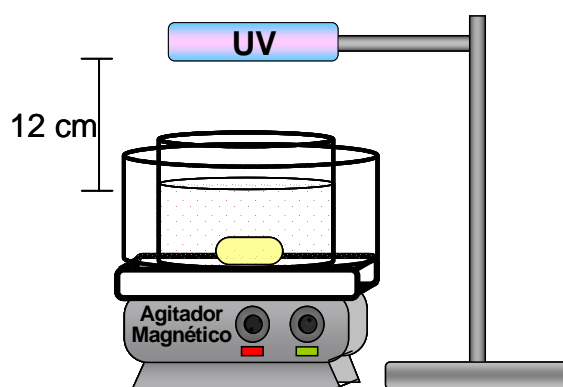
As reações foram realizadas à temperatura de 25 °C, pH original da amostra, em um reator de 250 mL aberto contendo 100 mL do efluente, uma quantidade adequada de sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A homogeneização do meio reacional foi feita por agitador magnético. O peróxido de hidrogênio foi adicionado continuamente ao longo do processo, por um sistema de gotejamento. O progresso do processo oxidativo foi verificado por meio de determinações de carbono orgânico total dissolvido (COD). Considerou-se iniciado o processo oxidativo a partir da adição da primeira gota da solução de peróxido de hidrogênio. Os ensaios foram realizados no *sistema reacional 1*, ilustrado na Figura 3.1. O acompanhamento cinético das reações, em termos de COD, foi feito através da coleta instantânea de amostras.



**Figura 3.1 – Esquema do *sistema reacional 1* usado nos experimentos do processo Fenton**

### 3.3.2 – Ensaios de oxidação com emprego de radiação UV - Processo foto-Fenton – Sistema reacional 1

Os ensaios para foto-Fenton foram realizados no *sistema reacional 1* com a utilização de radiação UV, conforme descrito a seguir. Após um período de tempo determinado de reação com reativo de Fenton a amostra passou a ser irradiada, iniciando-se assim o processo foto-Fenton, que foi conduzido sem adição suplementar de reagentes. O processo oxidativo foi acompanhado com auxílio de determinações de carbono orgânico total dissolvido (COD). O *sistema reacional 1* foi irradiado por cima, usando-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão 250 W (PHILLIPS HPL-N) sem o bulbo de vidro, que foi centrada a distância de 12 cm da superfície da solução, promovendo um fluxo radiante de  $5,498 \text{ J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  com comprimento de onda superior a 254 nm. Dois tempos radiação UV foram investigados. Decorridos o intervalo de tempo selecionado, o fluxo radiante era interrompido e a amostra coletada era imediatamente analisada. A Figura 3.2 ilustra o *sistema reacional* empregado nesses ensaios.



**Figura 3.2 – Esquema do *sistema reacional 1* usado nos experimentos para foto-Fenton**

Empregando-se o *sistema reacional 1* (Figuras 3.1 e 3.2) foram realizados 50 ensaios, variando-se as condições reacionais, a saber: concentrações de peróxido de hidrogênio e de sulfato ferroso, tempo de reação do processo Fenton, tempo de irradiação UV (foto-Fenton). As condições investigadas estão indicadas na Tabela 3.2.

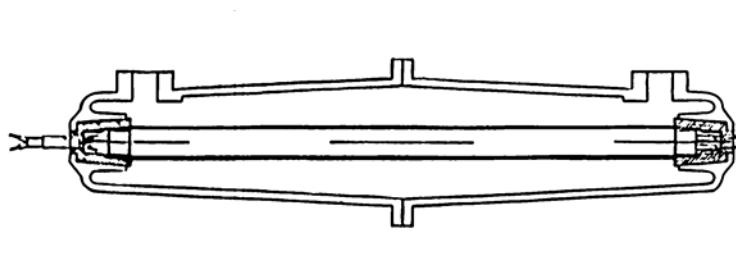
**Tabela 3.2 - Condições operacionais iniciais**

Experimento	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	Concentração de FeSO <sub>4</sub> (g/L)	Tempo de Tratamento por Fenton (min)	Tempo de Tratamento por foto-Fenton (min)
1	12	1,0	60	-
2	8	0,8	60	-
3	8	0,8	60	40
4	8	0,8	30	60
5	4	0,4	60	-
6	4	0,4	30	60
7	4	0,2	60	-
8	4	0,2	30	60
9	2	0,2	30	60
10	1	0,1	30	60

Todos os ensaios foram realizados em quintuplicatas e as condições selecionadas tiveram por base trabalho anterior (CASTRO, 2004) com o mesmo efluente, buscando-se agora a redução do consumo de reagentes, de modo a incrementar a viabilidade econômica dos processos oxidativos.

### 3.3.3 – Ensaios de oxidação com emprego de radiação UV – Processo foto-Fenton – *Sistema reacional 2*

Empregou-se para a realização dos ensaios um reator fotoquímico de PVC usualmente utilizado para a purificação de água (modelo Esterizador Ultravioleta UV-15 / Semi-Industrial) de 46 cm de comprimento e de diâmetro de 6,5 a 7,5 cm das extremidades para o meio, totalizando um volume útil de 1,4 L. Este reator possuía em seu interior uma lâmpada de UV de 15 W de potência, de baixa pressão, promovendo um fluxo radiante de  $60 \text{ J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  com comprimento de onda máximo de 254 nm. Este fluxo radiante foi medido junto à superfície da lâmpada. A Figura 3.3 ilustra o *sistema reacional* empregado nesses ensaios.



**Figura 3.3 – Representação do *sistema reacional 2***

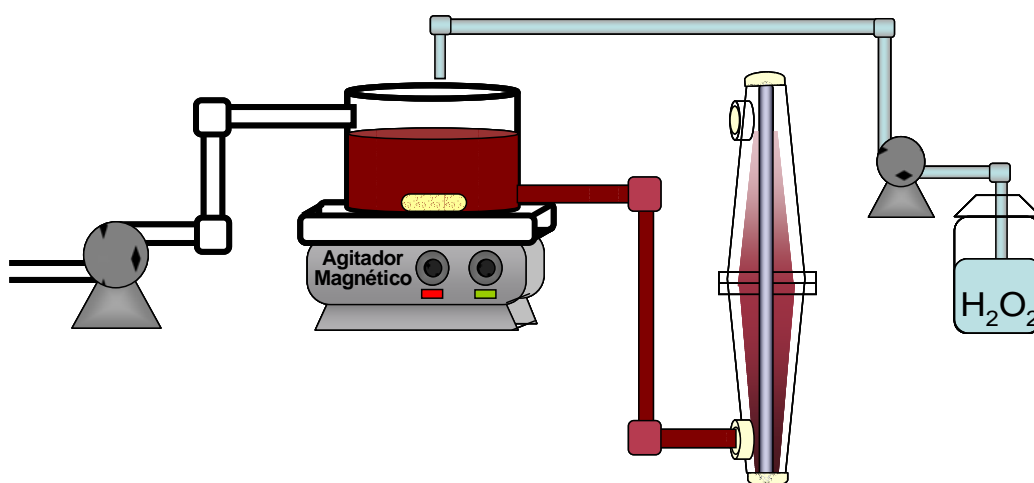
Com o objetivo de se avaliar o desempenho deste reator fotoquímico realizaram-se ensaios em que o reator foi operado em batelada. Neste sistema apenas o processo foto-Fenton foi avaliado. Os reagentes foram previamente adicionados ao efluente e depois introduzidos no reator. Considerou-se iniciado o processo oxidativo a partir do momento em que a lâmpada foi ligada. Um número menor de ensaios foi realizado nesse sistema e as condições investigadas encontram-se na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3 - Condições operacionais dos ensaios para avaliação do desempenho do reator de 15W**

Experimento	Concentração de $H_2O_2$ (g/L)	Concentração de $FeSO_4$ (g/L)	Tempo de Tratamento do foto-Fenton (min)
11	4	0,2	105
12	2	0,1	105

#### 3.3.4 – Ensaios contínuos de curta duração – Sistema reacional 3

Foram realizados em modo de operação contínua empregando-se o *sistema reacional 3*, ilustrado na Figura 3.4, constituído do reator agitado do *sistema reacional 1* e do foto-reator apresentado na Figura 3.3 (*sistema reacional 2*).



**Figura 3.4 - Sistema reacional 3 – Processo Fenton e foto-Fenton em série**

Sulfato ferroso foi adicionado ao efluente, em quantidade previamente definida, antes de ser alimentado ao *sistema reacional 3*. Essa mistura foi adicionada ao sistema por uma bomba peristáltica, assim como o peróxido de hidrogênio, diretamente no primeiro reator, onde ocorria o processo Fenton. O processo foto-Fenton ocorria no segundo reator. Assim, como nos experimentos precedentes, o pH foi o original da amostra. O reator agitado tinha capacidade de 600 mL e a homogeneização do meio reacional era feita através de um agitador magnético. A lâmpada utilizada no segundo reator foi uma germicida de 15 W de potência, de baixa pressão, com emissão máxima em 254 nm. O reator fotoquímico foi instalado verticalmente, permitindo fluxo ascendente do líquido. Para esses experimentos empregaram-se as melhores condições de operação, determinadas nos ensaios anteriores. Foram investigados cinco tempos de residência diferentes, conforme indicado na Tabela 3.4. Todos os testes supracitados foram realizados em duplicata.

**Tabela 3.4 – Condições operacionais do sistema em contínuo**

Experimento	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	Concentração de FeSO <sub>4</sub> (g/L)	Tempo de residência Fenton (min)	Tempo de residência foto-Fenton (min)	Tempo total de Residência (min)
13	4	0,4	360	840	1200
14	4	0,4	51	120	171
15	4	0,4	49	90	139
16	4	0,4	25	60	85
17	4	0,4	20	45	65
18	4	0,4	13	30	43



### 3.4 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADIÇÃO CONTÍNUA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO À MISTURA EFLUENTE E SULFATO FERROSO

Foram realizados ensaios nos quais o peróxido de hidrogênio foi adicionado à mistura de efluente e sulfato ferroso continuamente, através de gotejamento. Sabe-se da literatura que a adição contínua do peróxido de hidrogênio aumenta a eficiência do processo em termos de degradação de poluentes. A Tabela 3.5 apresenta as concentrações estudadas. Esses experimentos tiveram duração de 60 minutos e foram realizados individualmente. Os valores de remoção de COD obtido foram comparados aos valores obtidos por Castro (2004) para a adição única do peróxido.

**Tabela 3.5 - Condições operacionais para a avaliação da adição contínua de  $H_2O_2$**

Experimento	Tipo de Processo	Concentração de $H_2O_2$ (g/L)	Concentração de $FeSO_4$ (g/L)
19	Fenton	12	1
20	Foto-Fenton	12	1
21	Fenton	8	0,8
22	Foto-Fenton	8	0,8

### 3.5 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ACOPLAMENTO DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Com objetivo de melhorar a eficiência de remoção da matéria orgânica e de diminuir as concentrações dos reagentes, no presente trabalho, os processos foram acoplados. Sendo assim, o processo foto-Fenton foi realizado logo após o processo Fenton, sem que houvesse qualquer adição extra de reagentes. Para esse estudo foram

utilizadas as mesmas condições experimentais dos experimentos 21 e 22 descritas na Tabela 3.5.

### 3.6 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO FERROSO NA DEGRADAÇÃO DOS POLUENTES

Com base nos resultados obtidos previamente para os processos Fenton e foto-Fenton observou-se que a concentração de ferro no meio foi determinante para se atingir bom desempenho dos processos. Sendo assim, realizaram-se ensaios no *sistema reacional 1* em que a concentração de peróxido foi mantida constante e variou-se a concentração de sulfato ferroso, com o objetivo de se avaliar o efeito da concentração desse reagente na degradação dos poluentes. Os processos Fenton e foto-Fenton tiveram durações de 30 e 60 minutos, respectivamente. A Tabela 3.6 descreve as condições operacionais.

**Tabela 3.6 - Condições operacionais para avaliação do efeito da [FeSO<sub>4</sub>]**

Experimento	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	Concentração de FeSO <sub>4</sub> (g/L)	Razão [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[FeSO <sub>4</sub> ]
23	4	0,4	10
24	4	0,2	20
25	4	0,13	31
26	4	0,08	50

### 3.7 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA

Com o objetivo de se determinar o efeito da temperatura na remoção do carbono orgânico dissolvido (COD) foram realizados ensaios em que se variou a

temperatura do meio reacional. Para se manter a temperatura constante utilizou-se o *sistema reacional 1*, agora munido de uma camisa de água, ligada diretamente a um banho termostático. Dessa forma, a água circulava constantemente pelo sistema, mantendo a temperatura constante. Para essa avaliação utilizaram-se as melhores concentrações de peróxido de hidrogênio e de sulfato ferroso determinadas anteriormente, conforme indicado na Tabela 3.7. Os ensaios foram realizados em duplicata.

**Tabela 3.7 - Condições operacionais para a avaliação do efeito da temperatura – Sistema reacional 1 termostatizado**

Experimento	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	Concentração de FeSO <sub>4</sub> (g/L)	Temperatura (°C)
27	4,0	0,4	25
28	4,0	0,4	35
29	4,0	0,4	45
30	4,0	0,4	55

### 3.8 – AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE

Para alguns dos ensaios realizados no *sistema reacional 3* (operação contínua) foi avaliada a biodegradabilidade do efluente tratado. Tal avaliação consistiu da determinação da razão entre a demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>). Valores dessa razão na faixa de 1,5 e 2,5 sugerem que os poluentes presentes no efluente são majoritariamente biodegradáveis. Valores superiores a 5 sugerem a presença acentuada de poluentes não biodegradáveis. A Tabela 3.8 descreve as condições operacionais dos ensaios para os quais foi avaliada a biodegradabilidade do efluente tratado.

**Tabela 3.8 - Condições operacionais utilizadas nos ensaios para os quais foi avaliada a biodegradabilidade do efluente tratamento**

Experimento	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	Concentração de FeSO <sub>4</sub> (g/L)	Tempo total de Residência (min)
14	4	0,4	171
15	4	0,4	139
18	4	0,4	43

### 3.9 – AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

A toxicidade do efluente tratado foi determinada para o ensaio realizado no *sistema reacional 3* operado com tempo de residência de 171 minutos. Para esta avaliação da toxicidade foram utilizados organismos de três níveis tróficos diferentes: bactéria, microcrustáceo e peixe. A Tabela 3.9 descreve os testes utilizados.

**Tabela 3.9 - Testes utilizados para avaliação da toxicidade**

Testes	Organismos Testes	Correção de Salinidade	Efluente Bruto	Efluente Tratado
1	<i>Vibrio fisheri</i> - Microtox		X	X
2	<i>Artemia salina</i>		X	X
3	<i>Artemia salina</i>	X	X	X
4	<i>Brachydanio rerio</i>		X	X

### 3.10 – AVALIAÇÃO DO TEOR DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENO

Para alguns dos experimentos realizados em batelada e em contínuo foram determinados os teores de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), com objetivo de se avaliar a eficiência de remoção destes compostos do efluente bruto. A Tabela 3.10 descreve as condições dos ensaios para os quais determinações de BTEX foram feitas.

**Tabela 3.10 - Condições dos testes de BTEX**

Experimento	Tipo de Tratamento	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (g/L)	[FeSO <sub>4</sub> ] (g/L)	Sistema Reacional	Duração do Processo (min)
31	Fenton	4	0,2	1	120
32	Foto-Fenton	4	0,2	1	80
33	Foto-Fenton	4	0,2	1	100
34	Foto-Fenton	4	0,2	1	120
14	Foto-Fenton	4	0,4	3	171
15	Foto-Fenton	4	0,4	3	139
16	Foto-Fenton	4	0,4	3	65
18	Foto-Fenton	4	0,4	3	43

### 3.11 – AVALIAÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS

Para alguns dos experimentos realizados em contínuo no *sistema reacional 3* foi determinado o teor de Óleos e Graxas, com objetivo de se avaliar a degradação

destes compostos do efluente bruto. A Tabela 3.11 indica as condições dos testes para os quais essas determinações foram realizadas.

**Tabela 3.11 - Condições experimentais dos testes de Óleos e Graxas**

Testes	Tipo de Efluente	Tipo de Tratamento	Duração do Processo (min)
1	Efluente Bruto	-	-
2	Efluente Tratado	Foto-Fenton	171
3	Efluente Tratado	Foto-Fenton	139
4	Efluente Tratado	Foto-Fenton	85
5	Efluente Tratado	Foto-Fenton	65
6	Efluente Tratado	Foto-Fenton	43

### 3.12 – METODOLOGIAS ANALÍTICAS

#### 3.12.1 – *Carbono Orgânico Total Dissolvido*

As concentrações de carbono orgânico total dissolvido (COD) foram determinadas em um analisador de carbono Shimadzu<sup>®</sup>, modelo 5000-A. O princípio do método para dosagem de carbono total é baseado na combustão da amostra a 670°C, sendo a avaliação da quantidade de CO<sub>2</sub> produzida feita em um detector infravermelho usando ar sintético como gás de arraste (vazão de 150 mL/min). Para quantificação de carbono inorgânico, a amostra era acidulada com ácido fosfórico 30% v/v. O CO<sub>2</sub> liberado era arrastado com ar sintético (vazão de 150 mL/min), sendo, então submetido ao mesmo método de detecção.

### 3.12.2 – Fenol

As concentrações de fenol foram determinadas por colorimetria através do método padrão que emprega a 4 amino-antipirina (APHA, 1998). Utilizou-se para leitura de absorvância um espectrofotômetro visível HACH<sup>®</sup>, modelo DR/2000. A curva de calibração foi construída utilizando-se soluções de fenol previamente purificado. O princípio do método baseia-se na reação do grupamento hidroxila ligado a um anel aromático com a 4 amino-antipirina em presença de ferricianeto de potássio.

### 3.12.3 – Óleos e Graxas

O teor de óleos e graxas é um indicador global que tem sido usado freqüentemente para a quantificação de algumas classes de compostos orgânicos hidrofóbicos, que podem se apresentar em suspensão na água (gotículas emulsionadas). O teor de óleos e graxas foi determinado pelo método da partição (APHA, 1998). O método baseia-se na extração do óleo pelo solvente S-316 (fornecido pela Horiba Instruments Inc.) seguido de leitura da absorvância na região do infravermelho. As ligações C-H absorvem nesta faixa de comprimento de onda, possibilitando a determinação do teor de hidrocarbonetos. As leituras de absorvância foram feitas no analisador HORIBA<sup>®</sup>, modelo OCMA 350, utilizando o óleo padrão fornecido pelo fabricante para construção das curvas de calibração. O solvente S-316 é a base de Cloro-Flúor-Carbono.

### 3.12.4 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O valor da DQO foi obtido de acordo com o método colorimétrico (APHA, 1998) em que se utilizou um digestor HACH modelo COD REACTOR e um espectrotômetro visível HACH modelo DR/2000.

### 3.12.5 – *Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)*

O valor da  $DBO_5$  foi obtido segundo o método Winkler, como proposto no Manual do Meio Ambiente da FEEMA (FEEMA, 1983).

### 3.12.6 – *Medida de Nitrogênio Amoniacal ( $N-NH_4^+$ )*

Para determinação do nitrogênio amoniacal foi empregado o método de eletrodo de íon seletivo, em analisador de íon seletivo de ORION, modelo 720A (APHA, 1998).

### 3.12.7 – *Teor de Sólidos Totais e Voláteis Dissolvidos*

Para a determinação do teor de sólidos totais dissolvidos foi empregado o método de secagem em estufa a 103-105°C por 12h ou peso constante. Para a determinação do teor de sólidos voláteis dissolvidos foi empregado o método de incineração em mufla a 550°C (APHA, 1998).

### 3.12.8 – *Concentração de Peróxido de Hidrogênio*

O teor de  $H_2O_2$  da solução padrão original (em torno de 30% p/p) foi quantificado por método iodométrico, empregando-se com uma solução padronizada de permanganato de potássio. Essa padronização foi realizada com oxalato de sódio – padrão primário (VOGUEL, 1998). O método baseia-se na titulação iodométrica da solução problema com uma solução de permanganato de potássio.



### 3.12.9 – Fluxo Radiante

O fluxo radiante das lâmpadas utilizadas foi determinado por um radiômetro tipo EW-09811-54 (série) da marca Cole Parmer Instruments Co.. A faixa de leitura do aparelho é de 241 a 271 nm.

### 3.12.10 – Testes para Avaliação da Toxicidade

a) Os testes de toxicidade com o sistema Microtox foram realizados pela empresa Tribel S.A (localizada em Belford Roxo, no Rio de Janeiro). A seguir é apresentado o procedimento empregado nesses ensaios. No teste Microtox foi utilizada uma bactéria de origem marinha que emite luz naturalmente, *Vibrio fischeri*. Neste teste, uma pequena quantidade de amostra foi exposta ao teste com as bactérias bioluminescentes. A avaliação do efeito é dada em 5 e 15 minutos, através da observação da redução na emissão de luz, o que indica que os organismos estão sendo afetados pela presença de compostos tóxicos. O teste de referência foi conduzido com sulfato de cobre, com quatro diluições (0,9/ 0,45/ 0,225/ 0,112 mg/L) e mais um grupo controle. A toxicidade é expressa em termos de  $CE_{50}$ , observando-se queda da emissão de luminescência pelas bactérias. O método utilizado foi o fotométrico (Microtox Manual, 1992). O equipamento utilizado foi o Lumiômetro com temperatura controlada, que consiste em um fotômetro de precisão, capaz de medir a luz emitida pelas bactérias a  $15\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

b) Nos testes de toxicidade também foram utilizados organismos jovens de *Artemia salina*, microcrustáceo de água doce, com idade entre 6 e 24 horas. Para realização dos testes, as amostras foram submetidas a diferentes diluições com água do mar sintética e expostas a cinco concentrações de efluente (1/ 10/ 30/ 70/ 100 mg/L). O volume de 10 mL foi transferido para os béqueres e para cada concentração foram realizadas quatro réplicas, nas quais 10 organismos foram introduzidos em cada teste, havendo contaminantes com o grupo controle, em quatro réplicas, na

presença de apenas água do mar sintética, em sistema estático, ou seja, sistema fechado no qual não ocorre a renovação da solução teste por um período de 24 e 48 horas. A toxicidade foi expressa em termos de efeitos sobre a mortalidade, através dos seguintes parâmetros: CL<sub>50</sub>; CENO e CEO. O método utilizado foi o de Determinação do Efeito Agudo Letal Causado por Agentes Tóxicos em Microcrustáceos da Espécie *Daphnia similis* (FEEMA, 1993).

c) Testes de toxicidade aguda foram realizados com o peixe de água doce *Brachydanio rerio*. Os indivíduos utilizados nos testes apresentavam comprimento de 30 a 35 mm e peso de 0,1 a 0,3 g. Estes peixes foram adquiridos em piscicultura e aclimatados em laboratório. Para a realização dos testes os organismos foram submetidos a diferentes diluições da amostra com água reconstituída e expostos a seis concentrações (1/ 5/ 10/ 30/ 50/ 100 mg/L). Um teste controle também foi concomitantemente realizado. Os ensaios foram conduzidos em béqueres de 4000 mL com um volume útil de 3000 mL. Em cada béquer foram adicionados 10 organismos e os efeitos foram observados, em sistema estático, por um período de 96 horas. No início e no final de cada ensaio de toxicidade foram medidos o pH e o teor de oxigênio dissolvido na água. A toxicidade foi expressa em termos de efeitos sobre a letalidade, através dos seguintes parâmetros: CL<sub>50</sub> e CENO. O método utilizado foi o de Determinação do Efeito Agudo Letal Causado por Agentes Tóxicos em Peixes da Espécie *Brachydanio rerio* (FEEMA, 1993).

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 – AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO CONTÍNUA DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O benefício de efetuar adição contínua de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nos processos oxidativos investigados, foi avaliado no *sistema reacional 1*, monitorando-se a remoção de COD alcançada num período de 60 minutos. Em trabalho anterior, Castro (2004) utilizou o mesmo sistema reacional, porém, realizando adição única do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os resultados obtidos no presente trabalho são apresentados na Tabela 4.1, juntamente com aqueles reportados por Castro (2004).

**Tabela 4.1 – Resultados da remoção de COD em função do tipo de adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Processo	Condições Experimentais	Adição do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Remoção de COD (%)*
Fenton	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=12 g/L; [FeSO <sub>4</sub> ]=1 g/L	única	42
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=8 g/L; [FeSO <sub>4</sub> ]=0,8 g/L		40
Fenton	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=12 g/L; [FeSO <sub>4</sub> ]=1 g/L	contínua	56
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=8 g/L; [FeSO <sub>4</sub> ]=0,8 g/L		55
Foto-Fenton	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=12 g/L; [FeSO <sub>4</sub> ]=1 g/L	única	76
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=8 g/L; [FeSO <sub>4</sub> ]=0,8 g/L		70
Foto-Fenton	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=12 g/L; [FeSO <sub>4</sub> ]=1 g/L	contínua	93
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=8 g/L; [FeSO <sub>4</sub> ]=0,8 g/L		90

\* - Duração dos experimentos: 60 minutos

Observa-se que a adição contínua de peróxido de hidrogênio promoveu aumentos significativos na eficiência de remoção de COD, cerca de 14 a 15 pontos percentuais no processo Fenton e de 17 a 20 pontos percentuais no processo foto-Fenton. Esse aumento na eficiência dos processos é decorrente do fato de que o peróxido de hidrogênio, adicionado paulatinamente em um meio com excesso de ferro, está sendo todo utilizado para geração de radicais hidroxila. Não sofrendo assim os efeitos deletérios de captura de radicais, pelas reações representadas pelas Equações 26 e 27.

Com bases nesses resultados, a adição contínua de peróxido de hidrogênio foi feita nos experimentos que se seguiram.

#### 4.2 – AVALIAÇÃO DO ACOPLAMENTO DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

A Tabela 4.2 apresenta os valores de remoção de COD para avaliação do acoplamento dos processos Fenton e foto-Fenton. Observa-se que houve um aumento no valor final de remoção de COD após o acoplamento dos processos. Esse aumento é resultante da ação da radiação UV sobre os complexos solúveis de ferro formados no processo Fenton. A ruptura desses complexos devolve ao meio reacional o radical  $\bullet\text{OH}$  e o íon  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo assim o ciclo de reações do Fenton reinicia.

**Tabela 4.2 – Valores de remoção de COD para a avaliação da eficiência do acoplamento dos processos Fenton e foto-Fenton**

Processo	Condição Operacional	Remoção de COD (%)*
Foto-Fenton	sozinho	72
	acoplado	92

\* -  $[\text{H}_2\text{O}_2]= 8,0 \text{ g/L}$  e  $[\text{FeSO}_4]= 0,8 \text{ g/L}$

Duração dos experimentos: 60 minutos

#### 4.3 – DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONCENTRAÇÕES DE REAGENTES

Em trabalhos anteriores com o mesmo efluente, empregando planejamento experimental, Castro (2004) chegou aos melhores valores das concentrações dos reagentes, que promoveram as máximas remoções de COD. A Tabela 4.3 apresenta esses valores para os processos Fenton e foto-Fenton realizados individualmente.

**Tabela 4.3 - Melhores valores de remoção de COD para os processos Fenton e foto-Fenton e concentrações propostas por Castro (2004)**

Processo	Concentrações de Reagentes	Remoção de COD (%)*
Fenton	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 13 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,5 g/L	42,8
Foto-Fenton	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 20 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 3 g/L	72,3

\* - Duração dos experimentos: 60 minutos

As concentrações dos reagentes inicialmente utilizadas foram 8 g/L para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,8 g/L para FeSO<sub>4</sub>. Como essas concentrações de reagentes podem ser consideradas ainda elevadas, foram realizados experimentos visando reduzi-las, pois elas impactam diretamente nos custos do processo. Nesses experimentos o processo Fenton teve a duração de 30 minutos, uma vez que foi observado que a remoção de matéria orgânica, praticamente não mais ocorria após 20 minutos de reação.

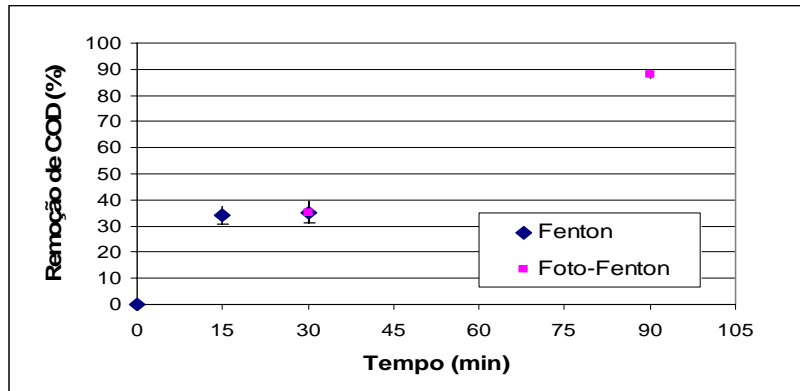
A Tabela 4.4 apresenta os valores médios de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) para cada conjunto de experimentos, em função das diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e FeSO<sub>4</sub>. A duração total de cada experimento foi de 90 minutos, sendo 30 minutos de Fenton e 60 minutos de foto-Fenton. Os resultados apresentados na Tabela 4.3 são médias de 4 a 6 experimentos.

**Tabela 4.4 – Valores médios de remoção de COD em função das concentrações dos reagentes**

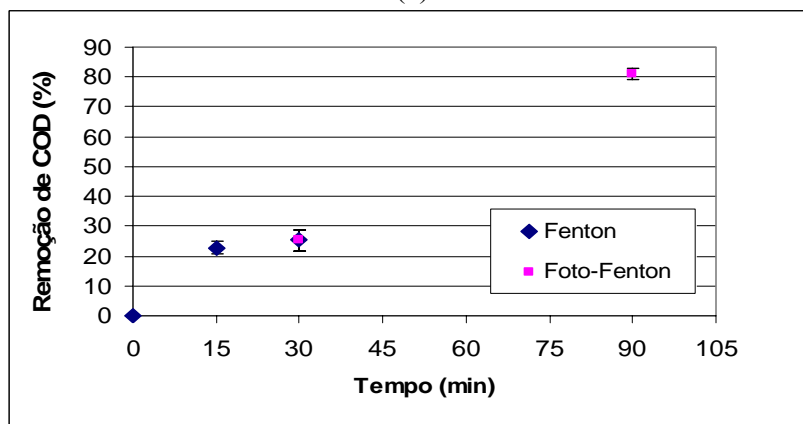
Concentrações de Reagentes	Eficiência de Remoção de COD do Fenton (%)	Eficiência de Remoção de COD do foto-Fenton (%)	Eficiência Global (%)
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 8 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,8 g/L	34,0	81,8	88,0
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 4 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,4 g/L	25,9	76,0	82,2
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 4 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,2 g/L	23,9	78,6	83,7
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 2 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,2 g/L	21,2	67,6	74,5
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 2 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,1 g/L	17,0	62,3	69,2
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 1 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,1 g/L	10,4	64,4	68,1
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 1 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,2 g/L	13,7	63,9	68,8

COD inicial: 400 ±35

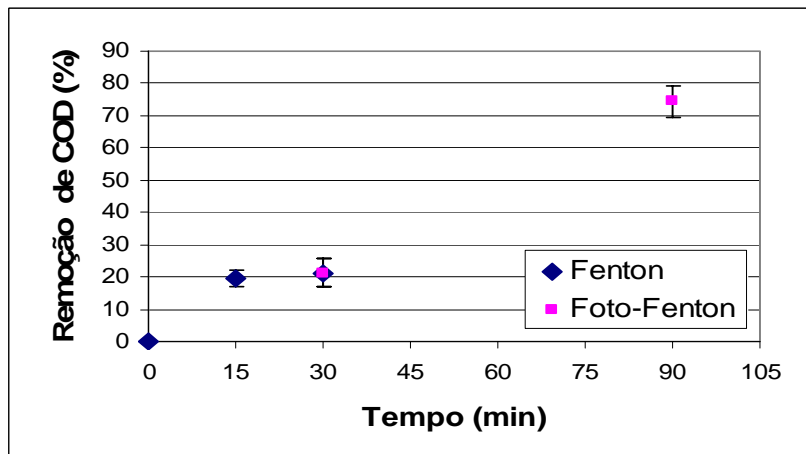
Na Figura 4.1 encontram-se algumas das curvas características de alguns dos experimentos constantes da Tabela 4.4.



(a)



(b)



(c)

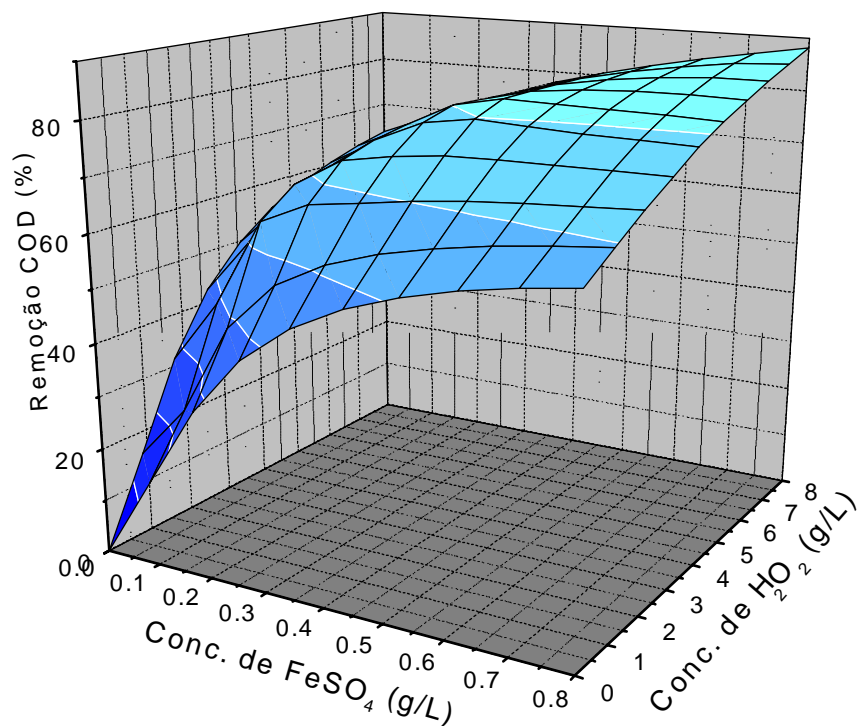
Figura 4.1 - Curvas de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) para diferentes condições experimentais. (a)  $[H_2O_2]=8$  g/L e  $[FeSO_4]=0,8$  g/L; (b)  $[H_2O_2]=4$  g/L e  $[FeSO_4]=0,4$  g/L; (c)  $[H_2O_2]=2$  g/L e  $[FeSO_4]=0,2$  g/L

Em função dos dados obtidos na Tabela 4.4 procurou-se buscar as concentrações dos reagentes, que possibilitassem obter a melhor remoção de carbono orgânico dissolvido (COD). A Figura 4.2 foi gerada com os dados da Tabela 4.3 e pode-se observar que a concentração de ferro é um fator determinante para um bom desempenho do processo. Da Figura 4.2 pode-se observar também que a concentração de peróxido influencia a remoção do carbono orgânico dissolvido (COD), mas não tão significativamente quanto a concentração de ferro. Deve-se ressaltar que as concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas variaram entre 1 e 8 g/L e as de sulfato ferroso entre 0,1 e 0,8 g/L, sendo as remoções de COD obtidas na faixa de 69 a 88%. Sendo assim, escolheu-se a concentração de peróxido de hidrogênio de 4 g/L para ser aplicada ao estudo do efeito da concentração de ferro, já que nesta foram obtidas remoções de COD maiores que 80%.

Foi observado por Pérez *et al.* (2002), na degradação de poluentes de efluente proveniente da indústria de papel, que a mudança na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de 5 g/L para 10 g/L, não influenciou significativamente o valor de remoção de COD ao longo do tempo, para os processos de Fenton e foto-Fenton.

Por outro lado Rodriguez *et al.* (2002) observaram, no tratamento de um efluente proveniente da indústria têxtil, que há uma concentração limite de peróxido de hidrogênio, a partir da qual, a eficiência do processo de foto-Fenton começa a diminuir. Os autores constataram que tal comportamento é devido à captura dos radicais hidroxila pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso.





**Figura 4.2 - Remoção global de carbono orgânico dissolvido (COD) no acoplamento dos processos Fenton e foto-Fenton em função das concentrações dos reagentes**

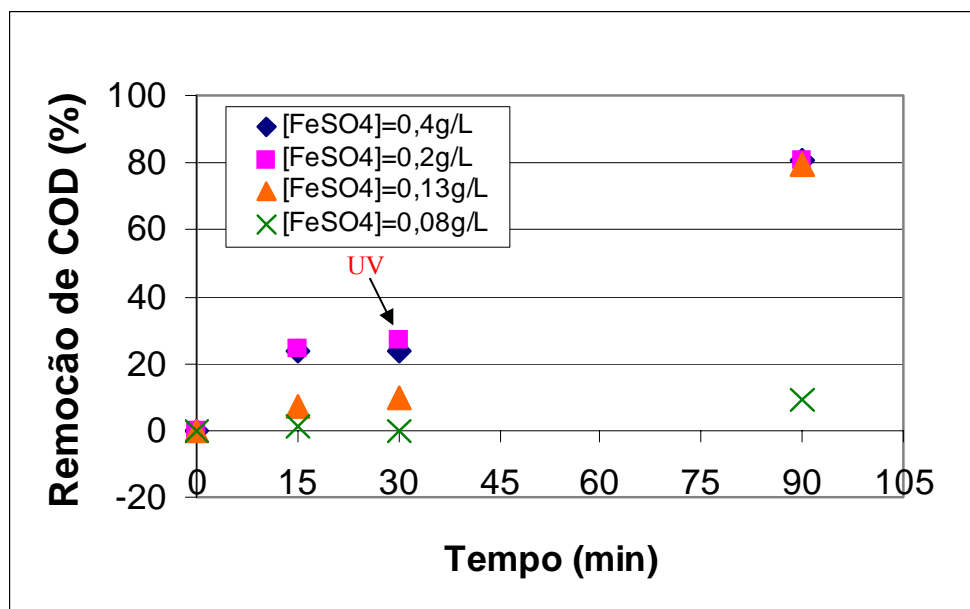
#### 4.4 – AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO FERROSO NA DEGRADAÇÃO DOS POLUENTES

Conforme pode-se observar na Figura 4.2 o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  gerou um aumento na remoção de carbono orgânico dissolvido (COD). Este aumento também foi observado por Chamarro *et al.* (2002), na degradação do 4-clorofenol, utilizando o processo Fenton.

A Figura 4.3 ilustra o efeito da concentração do ferro na remoção do COD para o efluente estudado. Observa-se que o efeito maior da redução da concentração do ferro foi mais pronunciado no processo Fenton, provavelmente devido à formação

de complexos solúveis de ferro, indisponibilizando, assim, o íon  $\text{Fe}^{2+}$  para a reação de oxidação, segundo a reação descrita na Equação 4. O aumento da concentração de sulfato ferroso de 0,2 para 0,4 g/L não propiciou melhora significativa na eficiência do processo Fenton (remoção de COD). Observa-se também que a eficiência final de remoção de COD não sofre grande variação com a redução da concentração de ferro de 0,4 g/L para 0,13 g/L, isto porque nestes casos a quantidade de ferro foi suficiente para que os processos Fenton e foto-Fenton ocorresse. No caso da menor concentração de ferro (0,08 g/L) foi observado que a remoção atingida não foi obtida pelos processos Fenton e foto-fenton e sim pela fotólise do efluente.

Murray *et al.* (2004) observaram que a relação de 1:5 para  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$  resultou em maior remoção de COD no tratamento de águas contendo compostos orgânicos. Os autores ressaltaram que a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  é um parâmetro chave para se obter uma melhor eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton.



**Figura 4.3 - Remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) em função da concentração de  $\text{FeSO}_4$**

Condição Operacional:  $[\text{H}_2\text{O}_2]=4\text{g/L}$

Abzar *et al.* (2004) obtiveram melhor remoção de DQO (92%) e de cor (94%) de efluente da indústria têxtil (DQO=930 mg/L), pelo processo Fenton, utilizando concentrações de sulfato ferroso maiores que as de peróxido de hidrogênio. Os autores utilizaram concentrações de 0,3 g/L para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de 0,5 g/L para FeSO<sub>4</sub>. Evidentemente, o teor de matéria orgânica do efluente afeta fortemente os teores de reagentes necessários ao processo. Deve-se ressaltar que quando o ferro está em altas concentrações pode ocorrer a coagulação e não a oxidação da matéria orgânica.

#### 4.5 - AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

A Figura 4.4 mostra, para o efluente investigado, o efeito da temperatura na remoção do carbono orgânico dissolvido (COD). Foi observado que, na faixa estudada, a temperatura não influenciou o valor final de remoção do COD. O efeito da temperatura mostrou-se mais marcante no processo Fenton, isto se deve em parte ao efeito da temperatura sobre a cinética da reação, isto é, o aumento da temperatura gera um aumento na taxa de reação, mas, por outro lado, pode intensificar a decomposição do peróxido de hidrogênio.

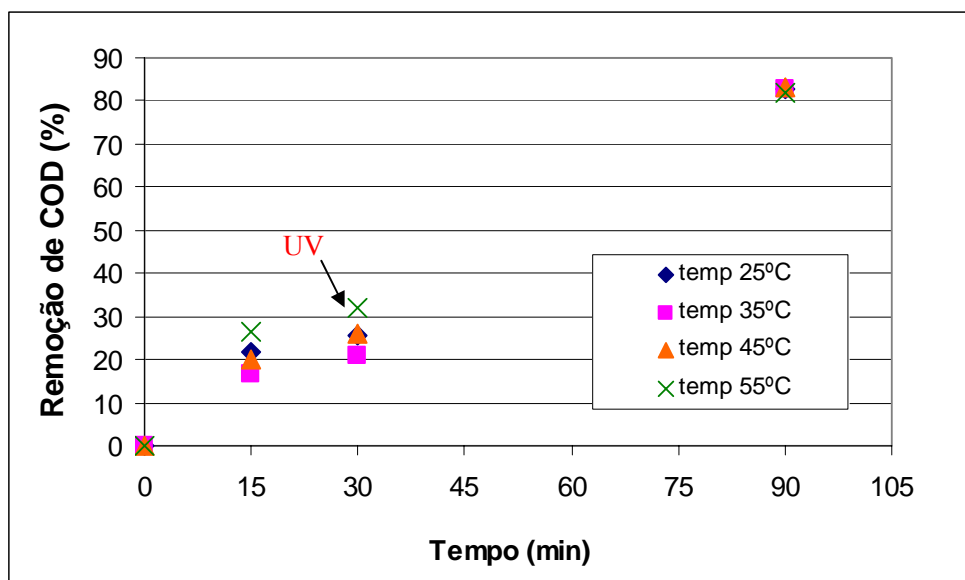


Figura 4.4 - Efeito da temperatura na remoção de carbono orgânico dissolvido –  
[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4 g/L e [FeSO<sub>4</sub>]=0,2 g/L

San Sebastián Martínez *et al.* (2003) observaram, quando estudaram a degradação de poluentes de efluente de indústria farmacêutica, que valores de temperatura altos não influenciaram a eficiência do processo de Fenton.

Rodriguez *et al.* (2002) observaram um aumento significativo na degradação dos poluentes, presentes em um efluente proveniente de indústria têxtil, com o aumento da temperatura de reação. Porém, em alguns casos, o aumento de temperatura pode resultar em um efeito contrário, promovendo a decomposição do peróxido de hidrogênio (GOGATE *et al.*, 2004). Malik *et al.* (2003) observaram um decréscimo na eficiência do processo com o aumento da temperatura na degradação de poluentes de um efluente têxtil, que os autores atribuíram à aceleração da decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Em função dos resultados obtidos os demais experimentos foram conduzidos na temperatura ambiente (25°C).

#### 4.6 – ACOMPANHAMENTO DO DESEMPENHO DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON AO LONGO DA REAÇÃO

Com o objetivo de se observar o desempenho dos processos Fenton e foto-Fenton ao longo do tempo, foram realizados experimentos nos quais se acompanhou a remoção de carbono orgânico dissolvido a cada dez minutos. A Figura 4.5 mostra as curvas de remoção de COD para os pares de concentrações de 4,0 g/L e 0,4 g/L; 4,0 g/L e 0,2 g/L e 2,0 g/L e 0,2 g/L para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e FeSO<sub>4</sub>, respectivamente.

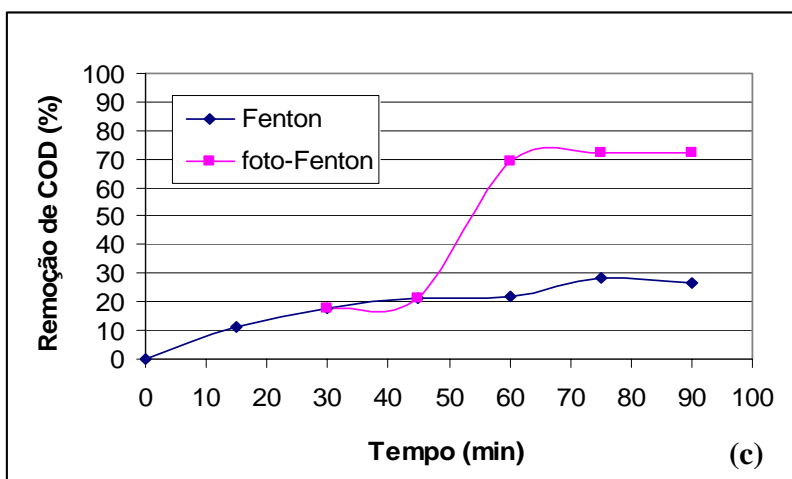
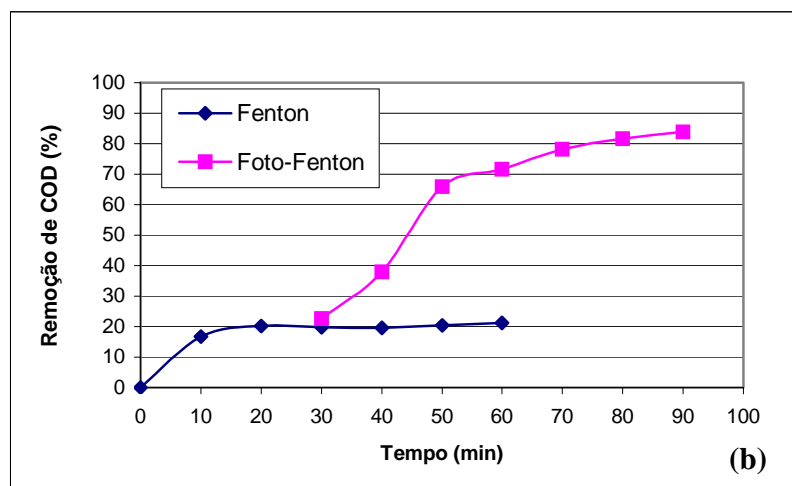
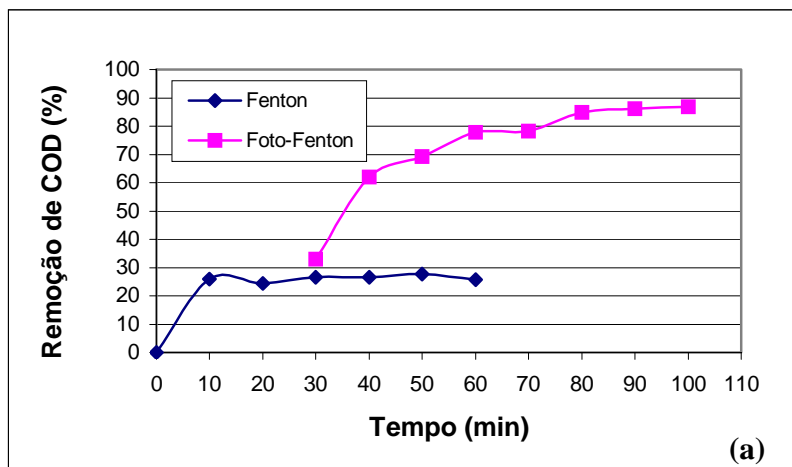


Figura 4.5 - Desempenho dos processos Fenton e foto-Fenton, ao longo do tempo. (a)  $[H_2O_2]=4,0$  g/L e  $[FeSO_4]=0,4$  g/L; (b)  $[H_2O_2]=4,0$  g/L e  $[FeSO_4]=0,2$  g/L e (c)  $[H_2O_2]=2,0$  g/L e  $[FeSO_4]=0,2$  g/L.

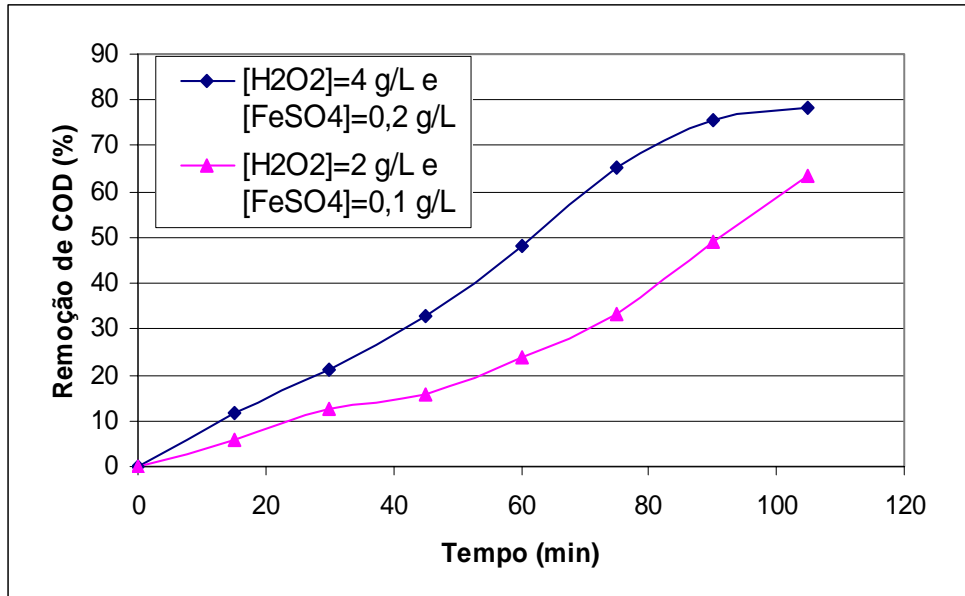
As Figuras 4.5a, b e c apresentam as mesmas tendências, no entanto, para as condições estudadas, o ensaio conduzido com menor concentração de peróxido (Figura 4.5c) levou a uma remoção global de COD um pouco inferior à obtida nos demais ensaios.

Pode-se também observar nas Figuras 4.5a, b e c a existência nítida de dois patamares de remoção de carbono orgânico dissolvido. Esse comportamento é comum aos dois processos. No processo Fenton essa saturação ocorre porque há a formação de complexos de ferro, como mostra a reação descrita na Equação 4. Tais complexos são estáveis e só são rompidos pela ação da radiação UV, que devolve, desta forma, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  para o meio reacional, conforme a Equação 9. No processo foto-Fenton a saturação ocorre porque os compostos resultantes da degradação dos poluentes das águas ácidas são compostos de cadeias pequenas, de difícil degradação, tais como os ácidos acético e fórmico. Tal comportamento também foi observado por Philippoulos et al (2003), na degradação de poluentes de um efluente oleoso proveniente da indústria de lubrificantes. Os autores observaram que as concentrações desses ácidos de cadeias curta aumentavam no decorrer da reação.

#### 4.7 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO REATOR FOTOQUÍMICO NA REMOÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO

O *sistema reacional 2* foi empregado para o processo foto-Fenton isoladamente no tratamento do efluente. A Figura 4.6 mostra a eficiência de remoção de carbono orgânico dissolvido para ensaios com concentrações de reagentes de  $[\text{H}_2\text{O}_2]=4,0$  g/L e  $[\text{FeSO}_4]=0,2$  g/L e  $[\text{H}_2\text{O}_2]=2,0$  g/L e  $[\text{FeSO}_4]=0,2$  g/L. Pode-se observar que mesmo empregando-se uma lâmpada de potência muito menor (15W) do que a utilizada no *sistema reacional 1* (250W) foram alcançadas remoções de 78% e 62% do COD, para as concentrações de reagentes estudadas. Deve-se considerar,

entretanto, que as configurações dos dois sistemas reacionais são muito diferentes, conforme ilustrado nas Figuras 3.2 e 3.3.



**Figura 4.6 - Remoção de COD utilizando o *sistema reacional 2* – processo foto-Fenton**

A oxidação se desenvolveu a taxas mais lentas para a condição em que as concentrações dos reagentes foram menores. No entanto, para esta condição o patamar de conversão não foi atingido mesmo após 110 minutos de reação. Assim, se o experimento continuasse por algum tempo adicional, as conversões obtidas nos dos ensaios seriam, possivelmente, mais próximas.

#### 4.8 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO COMBINADO FENTON E FOTO-FENTON EM OPERAÇÃO CONTÍNUA

Buscou-se com essa série de experimentos investigar o desempenho dos processos associados operados de modo contínuo. Para tal, o *sistema reacional 3* foi

utilizado, conforme ilustrado na Figura 4.7, mantendo-se fixas as concentrações dos reagentes e variando-se o tempo de residência do efluente no processo.



**Figura 4.7 – Foto do *sistema reacional 3* operado continuamente – Processos Fenton e foto-Fenton**

Na Tabela 4.5 encontram-se os resultados obtidos nos ensaios contínuos em termos de remoção de COD para cada tempo de residência investigado. Observa-se que tempos de residência iguais ou superiores a 85 minutos propiciam pequenos incrementos na remoção de COD. Para o tempo de residência de 139 minutos o valor de remoção (74%) fugiu da tendência geral de crescimento desse parâmetro com o aumento do tempo de residência.

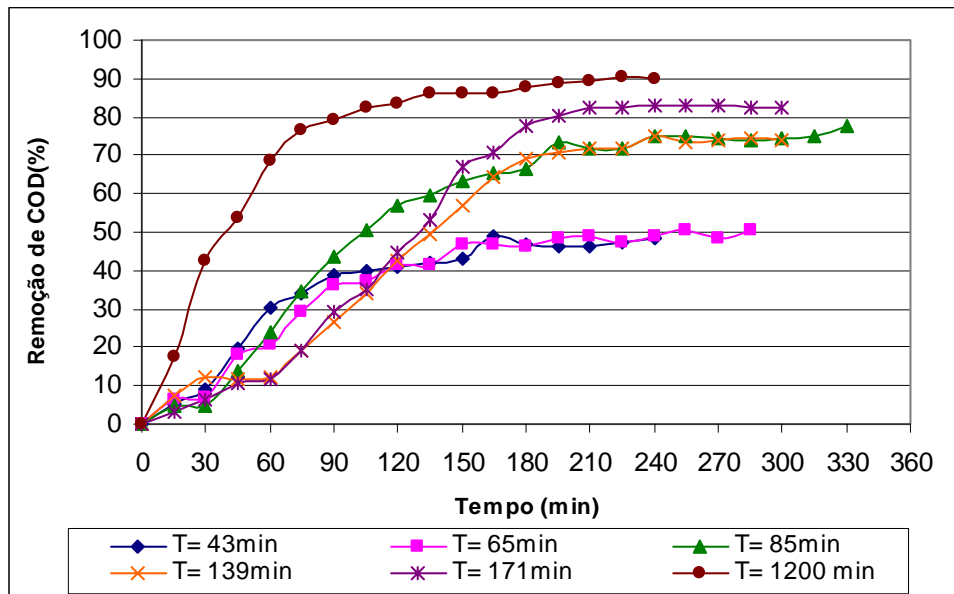


**Tabela 4.5 - Eficiência do processo contínuo em função do tempo de residência no sistema utilizado para o processo contínuo**

Tempo de Residência (min)	Remoção de COD (%)*
1200	94,5
171	83,0
139	74,0
85	75,0
65	50,3
43	48,4

\* -  $[\text{H}_2\text{O}_2]=4 \text{ g/L}$ ;  $[\text{FeSO}_4]=0,4 \text{ g/L}$

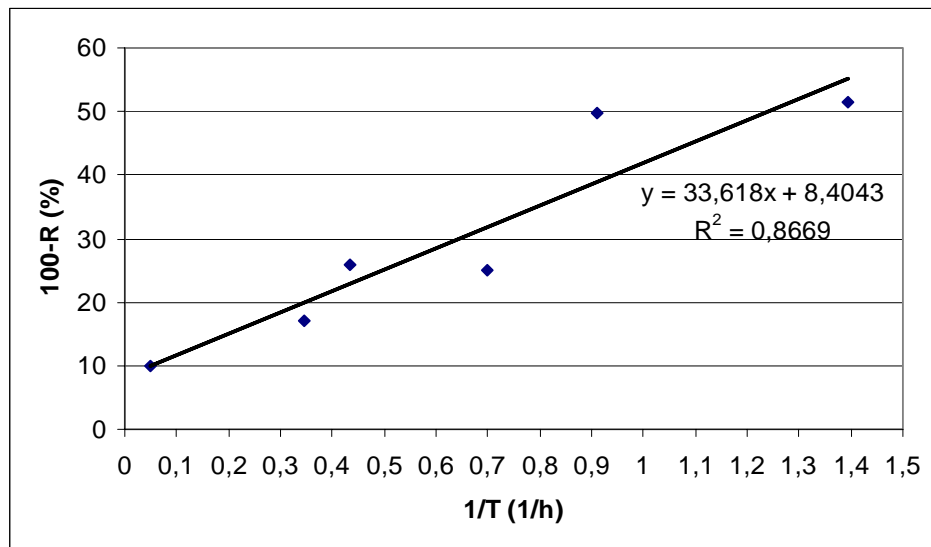
A Figura 4.8 mostra o comportamento do processo até ser atingido o estado estacionário de operação, representados pelos patamares observados nas curvas da referida figura. Os tempos reacionais para se atingir o estado estacionário variaram de 1,2 a 3,6 tempos de residência, sendo menores para as menores vazões de alimentação.



**Figura 4.8 – Variação temporal da conversão no *sistema reacional 3*, operado continuamente, até o estabelecimento do estado estacionário para diferentes tempos de residência. Ensaio conduzido com  $[H_2O_2]=4$  g/L e  $[FeSO_4]=0,4$  g/L**

Da Figura 4.9 pôde-se fazer uma estimativa da tendência do comportamento dos processos Fenton e foto-Fenton acoplados, operando continuamente. Infere-se que mesmo para depois de tempos longos de residências a remoção de COD nunca atingirá 100%.

Os dados referentes à fração de COD não removida podem ser representados em função do inverso do tempo de residência, como mostrado na Figura 4.9. Estima-se que para o efluente estudado e as condições empregadas a fração de COD não degradável é de cerca de 8%.



**Figura 4.9 – Fração de COD não removida em função do tempo de residência no processo**

#### 4.9 – AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE E DA TOXICIDADE – EFLUENTE BRUTO E TRATADO

A Tabela 4.6 apresenta os valores das demandas de oxigênio (bioquímica e química), da razão DQO/DBO<sub>5</sub> e da razão DQO/COD para o efluente submetido aos processos Fenton e foto-Fenton acoplados e operados continuamente. O efluente bruto apresentou razão DQO/DBO<sub>5</sub> de 1,6 e razão DQO/COD de 3,26.

**Tabela 4.6 – DQO, DBO<sub>5</sub>, razão DQO/DBO<sub>5</sub> e razão DQO/COD para o efluente tratado pelos processos Fenton e foto-Fenton acoplados e operados continuamente**

Tempo de Residência (min)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	DBO (mg O <sub>2</sub> /L)	DQO/DBO	COD	DQO/COD
171	250	56	4,46	53,5	4,67
139	288	60	4,80	78,0	3,69
43	283	56	5,05	144,2	1,96

Observa-se na Tabela 4.6 que mesmo após o tratamento oxidativo o efluente continua apresentando características de média a baixa biodegradabilidade. O aumento do tempo de residência parece promover um pequeno aumento na biodegradabilidade do efluente tratado por foto-Fenton. Os resultados da Tabela 4.5 devem, no entanto, ser analisados com prudência, visto que o peróxido de hidrogênio residual, presente nas amostras, pode afetar tanto a determinação de DBO<sub>5</sub> como a de DQO.

As Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os resultados de avaliação da toxicidade do efluente tratado no processo foto-Fenton, *sistema reacional 3* operado com tempo de residência de 139 minutos e concentrações de reagentes de 4 g/L e 0,4 g/L para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e FeSO<sub>4</sub>, respectivamente.

**Tabela 4.7 - Toxicidade do efluente bruto e tratado utilizando o ensaio Microtox**

Tipo de Efluente	CE50%
Efluente Bruto	1,2
Efluente Tratado	0,4

**Tabela 4.8 - Resultados de toxicidade aguda com o organismo *Artemia salina* (com e sem correção de salinidade)**

Tipo de Efluente	<i>Artemia salina</i> (sem correção de salinidade)			<i>Artemia salina</i> (com correção de salinidade)		
	LC <sub>50</sub> 48h	CENO(%)	CEO(%)	LC <sub>50</sub> 48h	CENO(%)	CEO(%)
Efluente Bruto	28,0	1	10	20,9	<1,0	1,0
Efluente Tratado	25,4	<1,0	1	4,9	<1,0	1,0

**Tabela 4.9 - Resultados de toxicidade aguda com o organismo *Brachydanio rerio***

Tipo de Efluente	<i>Brachydanio rerio</i>		
	LC <sub>50</sub> 96h	CENO(%)	CEO(%)
Efluente Bruto	2,75	1,0	5,0
Efluente Tratado	2,8	1,0	5,0

Pode-se observar que tanto o efluente bruto quanto o tratado apresentaram-se tóxicos para os organismos dos três níveis tróficos estudados. No caso do efluente tratado, que se apresentou mais tóxico, vale ressaltar que não foi realizado nenhum processamento após a saída do reator fotoquímico, tal como filtração ou correção do pH. Desse modo, a toxicidade observada pode ter sido causada pela presença de peróxido residual, já que este se encontrava relativamente estável na solução devido ao fato do pH estar ácido.

#### 4.10 – REMOÇÃO DE POLUENTES ESPECÍFICOS E DE ÓLEOS E GRAXAS

A Tabela 4.10 apresenta os resultados das análises da avaliação do teor de Bezeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno no efluente bruto e no efluente tratado no *sistema reacional 3*. Foram realizadas análises nos cinco experimentos com tempos de residência diferentes. Para o processo oxidativo foram utilizadas as concentrações: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4,0 g/L e [FeSO<sub>4</sub>]=0,4 g/L.

**Tabela 4.10 - Concentrações de BTEX para o efluente bruto e tratado por Fenton e foto-Fenton**

Testes	Teor de Benzeno (µg/L)	Teor de Tolueno (µg/L)	Teor de Etilbenzeno (µg/L)	Teor de m, p-Xileno (µg/L)	Teor de o-Xileno (µg/L)
Efluente Bruto	n.d.	1,1	3,7	15,4	3,7
Efluente Tratado*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. – não detectável

\* - amostras do efluente submetidas ao processo oxidativo no *sistema reacional 3* para os cinco tempos de residência estudados – valores médios

Os resultados mostram que os processos Fenton e foto-Fenton associados foram eficientes para a degradação dos compostos conhecidos como BTEX. Tal eficiência ocorre porque os compostos aromáticos, por possuírem ligações duplas, são de fácil degradação pelos processos oxidativos avançados.

Sabe-se que os aromáticos e fenóis são mais preocupantes devido aos seus efeitos tóxicos. Sendo relativamente biodegradáveis, contribuem mais para os efeitos tóxicos agudos do que para os crônicos. A presença desses componentes, entretanto, deve ser evitada, pois, podem causar danos aos organismos aquáticos se houver prolongada exposição.

A Tabela 4.11 apresenta os valores de remoção do teor de Óleos e Graxas obtida no *sistema reacional 3* para os diferentes tempos de residência. O valor do teor de Óleos e Graxas do efluente bruto foi de 12,70 mg/L. Houve, portanto, remoção apreciável desses poluentes, que variou de 55 a 73%, sendo menor, como esperado, para os menores tempos de residência.

**Tabela 4.11 - Remoção de Óleos e Graxas**

Testes	Tempo de Residência (min)	Teor de Óleos e Graxas no efluente tratado (mg/L)	Remoção (%)
2	171	3,76	70
3	139	4,32	66
4	85	3,39	73
5	65	6,05	52
6	43	5,71	55

#### 4.11 – MODELAGEM DO SISTEMA FENTON EM BATELADA

Para a modelagem dos resultados obtidos com o sistema Fenton foi utilizado o modelo matemático proposto por Chan *et al.* (2003), conforme descrito pela Equação 31.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (31)$$

Onde  $C$  é a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) restante no meio reacional após um tempo de reação  $t$  (min) e  $C_0$  é a concentração de COD inicial. Os parâmetros  $\rho$  (tempo) e  $\sigma$  (adimensional) são duas constantes características relacionadas à cinética de reação e à capacidade de oxidação. Para a determinação das constantes a Equação 31 pode ser linearizada, conforme a Equação 32.

$$\frac{t}{1 - C/C_0} = \rho + \sigma t \quad (32)$$

O significado físico das constantes características ( $\rho$  e  $\sigma$ ) pode ser obtido, através da seguinte análise: Derivando-se a Equação 31 em relação ao tempo obtém-se:

$$\frac{dC/C_0}{dt} = \frac{-\rho}{(\rho + \sigma t)^2} \quad (33)$$

Para a condição limite de  $t$  tendendo a zero, na Equação 33 obtém-se o resultado expresso na Equação 34.

$$\frac{dC/C_0}{dt} = -\frac{1}{\rho} \quad (34)$$

Portanto o inverso da constante  $\rho$  corresponde a uma taxa inicial de consumo da matéria orgânica. Conseqüentemente quanto maior  $\rho^{-1}$ , mais rápida é a degradação inicial do carbono orgânico presente no efluente.

Para a condição limite de  $t$  tendendo a infinito resulta a Equação 35. Portanto, o inverso de  $\sigma$  corresponde à máxima conversão possível ou máxima remoção de COD.

$$\frac{1}{\sigma} = 1 - \frac{C_{t \rightarrow \infty}}{C_0} \quad (35)$$

Com base nessa formatação, as constantes  $\rho^{-1}$  e  $\sigma^{-1}$  podem ser determinadas para diferentes condições de ensaio empregadas. Para verificar o ajuste do modelo foram utilizados os resultados dos experimentos conduzidos com as concentrações de reagentes indicadas na Tabela 4.12.

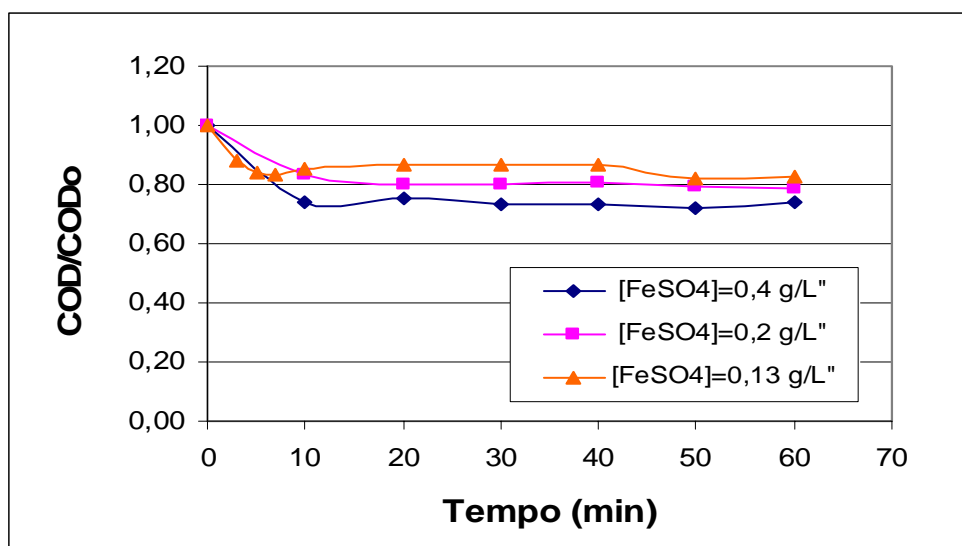


**Tabela 4.12 - Condições operacionais dos ensaios para determinação dos parâmetros do modelo proposto por Chan et al. (2003)**

Experimento	Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	Concentração de FeSO <sub>4</sub> (g/L)
1	4	0,4
2	4	0,2
3	4	0,13

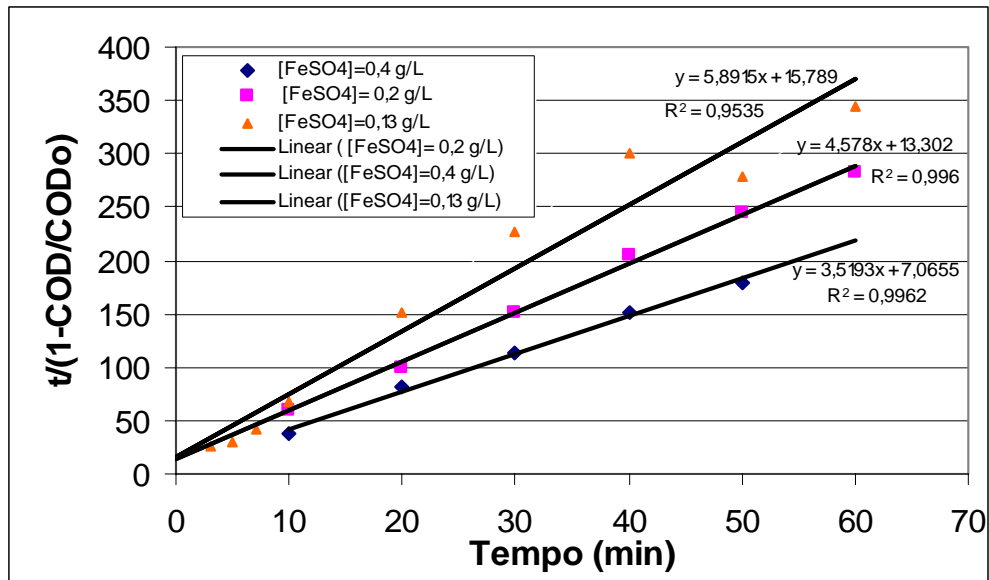
A Figura 4.10 mostra as curvas de decaimento do carbono orgânico dissolvido (COD), para o processo Fenton, para diferentes concentrações de sulfato ferroso e concentração de peróxido de hidrogênio de 4 g/L.

Observa-se que a remoção de COD ocorreu preponderantemente nos primeiros 15 minutos de reação e que as remoções obtidas foram relativamente baixas.



**Figura 4.10 - Curvas de decaimento do carbono orgânico dissolvido (COD) em função da concentração de sulfato ferroso – Processo Fenton**  
Condições Operacionais: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4 g/L

A partir dos valores constantes na Figura 4.10 pode-se obter a representação da Figura 4.11, e obter os valores de  $\rho$  e  $\sigma$  indicados na Tabela 4.13.



**Figura 4.10 - Ajuste dos dados cinéticos ao modelo de Chan. Efeito da concentração de ferro no processo de Fenton**

Condições Operacionais: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4 g/L

**Tabela 4.13 – Valores dos parâmetros do modelo de Chan para o processo Fenton e coeficientes de correlação**

Concentração de FeSO <sub>4</sub> (g/L)	$\rho^{-1}$	$\sigma^{-1}$	R <sup>2</sup>
0,4	0,142	0,284	0,996
0,2	0,075	0,218	0,996
0,13	0,063	0,170	0,953

Pode-se observar na Tabela 4.13 que a taxa de degradação inicial ( $\rho^{-1}$ ) mostrou-se praticamente proporcional à concentração de íon ferroso no meio reacional. Pode-se observar também que a capacidade máxima de oxidação ( $\sigma^{-1}$ ) foi menos influenciada pela concentração de íon ferroso. Isto ocorre porque o íon ferroso depois de ser reduzido pelo  $H_2O_2$  forma complexos estáveis que o impedem de continuar a reagir. Tais complexos são rompidos pela radiação UV.

#### 4.12 – MODELAGEM DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON ACOPLADOS OPERANDO EM BATELADA

A partir da observação do comportamento das curvas de remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) nos processos acoplados de Fenton e foto-Fenton foi proposto um modelo empírico, descrito a seguir, pela Equação 35.

$$\frac{dC}{dt} = -k(C - Cr) \quad (35)$$

Onde  $C$  é teor de carbono orgânico,  $Cr$  é o teor de carbono orgânico residual (limite de oxidação),  $k$  a constante de degradação e  $t$  o tempo de reação. No processo Fenton o teor de carbono residual ( $Cr$ ) resulta da formação de complexos solúveis de ferro, que são estáveis e que fazem com que o processo cesse. No processo foto-Fenton o teor de carbono residual é resultante da formação de composto de cadeias pequenas, que não são degradados por esse processo.

A integração dessa equação, com as condições iniciais  $t=0$ ,  $C=C_0$ , resulta:

$$\frac{C - Cr}{C_0 - Cr} = e^{-k.t} \quad (36)$$

No instante  $t=0$  tem-se que  $C=C_0$  e os dois termos da Equação 36 assumem o valor 1. Para  $t \rightarrow \infty$  ambos os termos tendem a zero, visto que  $C$  tende a  $Cr$ .

A Equação 36 pode ser re-arranjada segundo os passos seguintes.

$$C - Cr = (Co - Cr).e^{-k.t}$$

$$C - Co + Co - Cr = (Co - Cr).e^{-k.t}$$

$$C - Co = (Co - Cr).e^{-k.t} - (Co - Cr)$$

$$Co - C = (Co - Cr) - (Co - Cr).e^{-k.t}$$

$$(Co - C) = (Co - Cr)[1 - e^{-k.t}]$$

$$\frac{Co - C}{Co} = \frac{Co - Cr}{Co} [1 - e^{-k.t}] \quad (37)$$

Definindo-se  $X$  como sendo a conversão e  $X_F$  como sendo a conversão máxima atingível no processo Fenton, tem-se:

$$X = \frac{Co - C}{Co}$$

$$X_F = \frac{Co - Cr}{Co}$$

Substituindo-se as conversões na Equação 37, resulta:

$$X = X_F [1 - e^{-k.t}] \quad (38)$$

Para o processo Fenton a constante  $k$  pode ser denotada por  $k_F$ , como descrito na Equação 39.

$$X = X_F [1 - e^{-k_F \cdot t}] \quad (39)$$

Assim  $k_F$  é a constante cinética de oxidação do processo Fenton e  $X_F$  a máxima conversão atingível, isto é, o valor de saturação. Para determinar a constante cinética  $k_F$  a Equação 39 pode ser linearizada, conforme a Equação 40.

$$\ln\left(1 - \frac{X}{X_F}\right) = -k_F \cdot t \quad (40)$$

Para o processo combinado Fenton seguido de foto-Fenton, o mesmo raciocínio e a mesma formulação pode ser empregada. Assim, se o processo Fenton for conduzido até o instante  $t_0$  e, a partir de então, iniciar-se a irradiação (foto-Fenton), a expressão da conversão assume a forma da Equação 41.

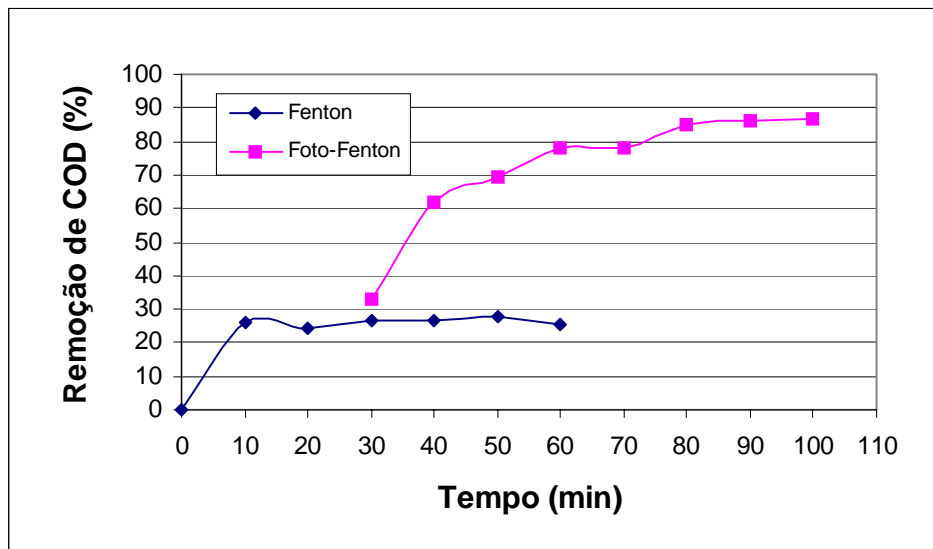
$$X = X_F [1 - e^{-k_F \cdot t}] + X_{FF} [1 - e^{-k_{FF} (t - t_0)}] \quad (41)$$

Neste caso,  $k_{FF}$  é a constante cinética de oxidação do processo foto-Fenton e  $X_{FF}$  é o incremento de máximo associado ao processo irradiado. Para determinar essa constante a Equação 41 pode ser linearizada, conforme a Equação 42.

$$\ln\left[1 - \frac{(X - X_F)}{X_{FF}}\right] = -k_{FF} (t - t_0) \quad (42)$$

A partir dos coeficientes angulares das retas correspondentes às Equações 40 e 42, obtêm-se as duas constantes cinéticas.

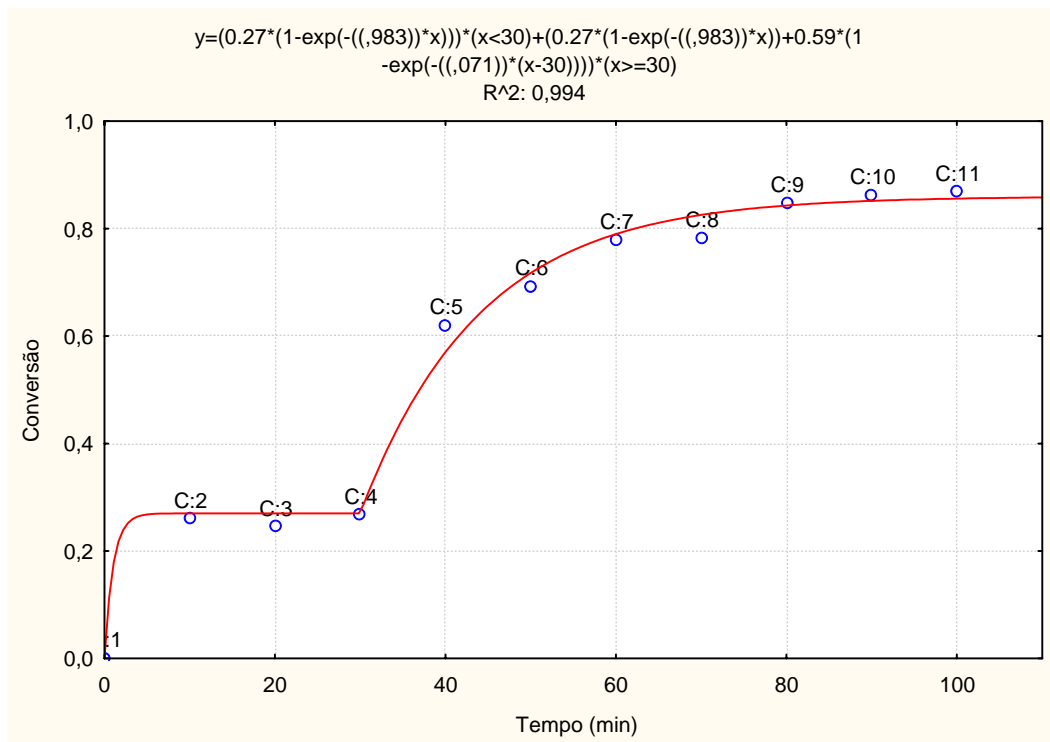
A Figura 4.11 apresenta as curvas de variação da remoção de COD (X) em função do tempo de reação para um experimento típico. Para esse ensaio  $X_F$  é 27% e  $X_{FF}$  é 59%.



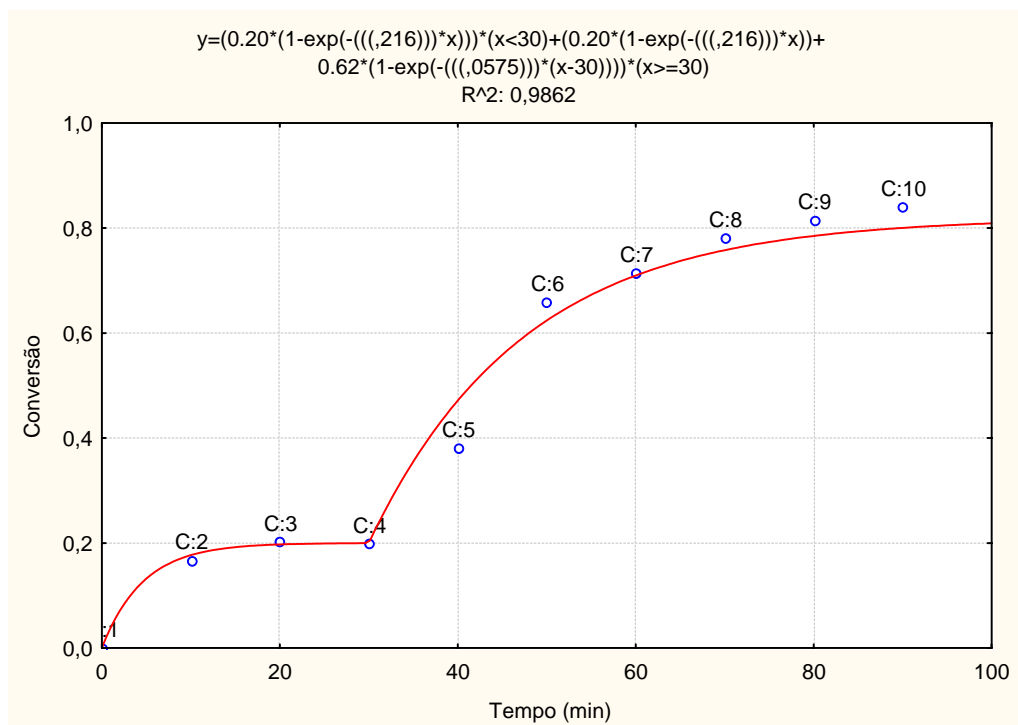
**Figura 4.11 – Remoção de COD ao longo do tempo reacional**

Condições Operacionais:  $[H_2O_2]=4$  g/L e  $[FeSO_4]=0,4$  g/L

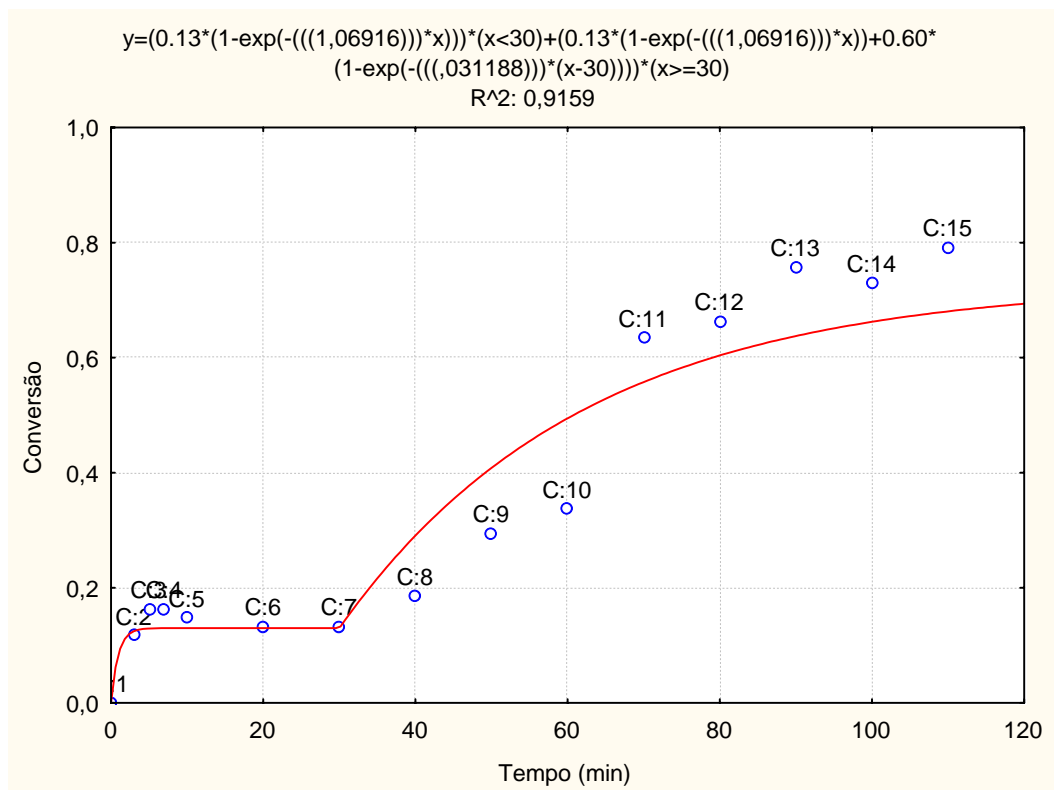
Os resultados dos ensaios realizados com os processos Fenton e foto-Fenton acoplados foram explorados, utilizando-se o software matemático Mathsoft Inc. 2000 e o Mathcad 2001 User's Guide, que possibilitaram determinar as constantes  $k_F$  e  $k_{FF}$  da Equação 41. Utilizando o software Statistica 6.0 foi possível refinar os valores das constantes determinadas pelo Mathcad de forma a se obter valores mais precisos. As Figuras 4.12a, b e c mostram as curvas geradas pelo programa Statistica 6.0 para o modelo proposto e os pontos experimentais para três experimentos distintos.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.12 – Curvas teóricas – Modelo da Equação 41 e resultados experimentais para três ensaios distintos: (a)  $[H_2O_2]=4$  g/L e  $[FeSO_4]=0,4$  g/L; (b)  $[H_2O_2]=4$  g/L e  $[FeSO_4]=0,2$  g/L; (c)  $[H_2O_2]=4$  g/L e  $[FeSO_4]=0,13$  g/L**

A Tabela 4.14 apresenta os valores das constantes  $k_F$  e  $k_{FF}$  e as conversões máximas  $X_F$  e  $X_{FF}$  para cada um dos experimentos.



**Tabela 4.14 – Valores das constantes  $k_F$  e  $k_{FF}$  e das conversões  $X_F$  e  $X_{FF}$  para cada um dos experimentos**

Concentração de $H_2O_2$ (g/L)	Concentração de $FeSO_4$ (g/L)	$k_F$ ( $s^{-1}$ )	$k_{FF}$ ( $s^{-1}$ )	$X_F$	$X_{FF}$
4	0,40	0,983	0,071	0,27	0,59
4	0,20	0,216	0,058	0,20	0,62
4	0,13	1,069	0,031	0,13	0,60

Como no processo Fenton atinge-se rapidamente a saturação, prevê-se alguma dificuldade para a estimação de  $k_F$ , este problema pode ser corrigido medindo-se mais pontos no início da reação. Os dados da Tabela 4.14 sugerem que para baixos teores de  $FeSO_4$  a reação ocorreu rapidamente, mas se esgotou, atingindo um patamar de remoção ( $X_F$ ) baixo. Aumentando-se o teor de  $FeSO_4$  para 0,20 g/L ocorreu diminuição de  $k_F$ , mas a reação progrediu até um patamar da ordem de 20% de conversão. O aumento do teor de  $FeSO_4$  para 0,40 g/L promoveu uma reação rápida com incremento da remoção para 27%.

Para a etapa de foto-Fenton foi observado aumento de  $k_{FF}$  com o teor de  $FeSO_4$ , no entanto, o aumento da conversão desse sal não provocou alteração no incremento de conversão  $X_{FF}$ , que manteve-se próximo a 60% para as três condições investigadas.

## 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com relação à aplicação de processos oxidativos estudados para o tratamento das águas ácidas de refinaria de petróleo, pode concluir:

A adição contínua do peróxido de hidrogênio no processo Fenton aumenta a eficiência de oxidação dos compostos orgânicos presentes no efluente em confronto com a adição única deste reagente no início da reação.

A concentração de íon ferroso mostrou-se mais importante para o processo Fenton do que para o processo foto-Fenton, uma vez que é necessária a presença do íon  $\text{Fe}^{2+}$  livre no meio para que o ciclo de reações tenha continuidade. No processo Fenton o íon férrico é complexado, impedindo a regeneração do íon  $\text{Fe}^{2+}$ , enquanto que no processo foto-Fenton os complexos são rompidos pela radiação UV.

Para o efluente empregado neste trabalho (águas ácidas de refinaria de petróleo) as concentrações de  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  que conduziram às maiores remoções de matéria orgânica (COD) e ao menor gasto de reagentes foram de 0,4 g/L e 4g/L, respectivamente.

O efeito da temperatura, na faixa investigada (25 a 55°C), não se mostrou significativo sobre a eficiência final dos processos acoplados, em relação à remoção de COD. O efeito da temperatura mostrou-se mais marcante no processo Fenton, isto se deve em parte ao efeito da temperatura sobre a cinética da reação, isto é, o aumento da temperatura gera um aumento na taxa de reação.

O acoplamento dos processos Fenton e foto-Fenton conduziu a altos valores de remoção de matéria orgânica em confronto com os resultados obtidos com os processos aplicados individualmente. Os níveis moderados de oxidação atingidos no processo Fenton foram incrementados com a irradiação do efluente.

A configuração do reator e a fonte de radiação são muito relevantes para o desempenho do processo foto-Fenton. Neste trabalho observou-se que lâmpadas germicidas de baixa pressão podem ser utilizadas com sucesso desde que emitam o comprimento de onda maior ou igual a 254 nm.

Remoções de COD de cerca de 75% a 85% foram obtidas operando-se o sistema acoplado de modo contínuo com tempos de residência na faixa de 85 a 170 minutos. Observou-se influencia significativa do tempo de residência na eficiência de remoção de matéria orgânica.

O modelo empírico de Chan *et al.* mostrou-se adequado para representar os dados experimentais referentes à cinética de oxidação da matéria orgânica pelo processo Fenton. O modelo proposto neste trabalho para os processos acoplados mostrou-se adequado para representar a variação da remoção de COD com o tempo de reação.

Como sugestões para trabalhos futuros tem-se:

- ✓ Estudar o processo foto-Fenton tentando reduzir as concentrações de  $H_2O_2$  e de  $Fe^{2+}$ ;
- ✓ Realizar estudos avaliando a introdução de  $Fe^0$ ;
- ✓ Avaliar a toxicidade após o ajuste do pH e de filtração;
- ✓ Estudar a utilização do precipitado formado, após o ajuste do pH, como fonte de ferro para o processo Fenton.
- ✓ Avaliar o custo do processo contínuo.

## 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R., 1999a. “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery”, *Catalysis Today*, Vol. 53, p. 51-59.
2. ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R., SANCHIRICO, R., 1999b. “Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters”, *Water Research*, Vol. 34, No. 2, p. 620-628.
3. APHA, AWWA, “Standart Methods for Examination of Water and Waster”, 20 ed., New York, WPCF, 1998.
4. AZBAR, N., YONAR, T., KESTIOGLU, K., 2004. “Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent”. *Chemosphere*, Vol. 55, p. 35-43.
5. BAGAJEWICZ, M., 2000. “A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants”, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 24, p. 2093-2113.
6. BANDARA, J., NADTOCHENKO, V., KIWI, J., PULGARIN, C., 1997, “Dynamics of Oxidant Addition as a Parameter in the Modelling of Dye Mineralization (Orange II) via Advanced Oxidation Technologies”, *Water Science Techonology*, Vol.35, No.4, p. 87-93.
7. BATON, L. L., THOMSON, B. M., TUCKER, M. D., 1999, “Chemical/biological treatment strategies for mixed waste: Phase II”. *New Mexico: Waste-Management Educ. & Res. Consortium*. (Technical Completion Report. Project Number: 0308).
8. BRILLAS, E., SAULEDA, R., CASADO, J., 1998, “Degradation of 4-Chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-fenton and Peroxi-Coagulation Process”, *Journal of Electrochemical Society*, Vol.145, No.3, p. 759-765.

9. CASTRO, A. V. S., 2004. *Processos Oxidativos Avançados para Tratamento de Águas Ácidas de Refinaria de Petróleo*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
10. CONAMA
11. CENTI, G., PRERATHONER, S., 1999. "Recycle rinse water: problems and opportunities". *Catalysis Today*, Vol. 53, p. 11-21.
12. CHAN, K. H., CHU, W., 2003. "Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine". *Chemosphere*, Vol. 51, p 305-311.
13. CHAMARRO, E., MARCO, A., ESPLUGAS, S., 2001. "Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability". *Water Research*, Vol. 35, No. 4, p. 1047-1051.
14. CRUZ, R. M., 2000. *Reativo de Fenton e Foto-Fenton em Efluente de Alta Salinidade*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
15. EPA. *Sector Notebook Project, Petroleum Refining*. Setembro de 1995.
16. EPA. *Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Dezembro de 1998.
17. ESPLUGAS, S., GIMENEZ, J., CONTRERAS, S., PASCUAL, E., RODRÍGUEZ, M., 2002, "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation", *Water Research*, Vol. 36, p. 1034-1042.
18. FEEMA, "Método Estático de Determinação do Efeito Agudo Letal Causado por Efluentes Líquidos em Peixes da Espécie *Brachydanio rerio*". Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, MF-456 ed., 1993.
19. FEEMA, "Método Estático de Determinação do Efeito Agudo Letal Causado por Efluentes Líquidos em Crustáceos da Espécie *Artemia salina*". Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, MF-459 ed., 1993.
20. FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., HERNANDO, D., AGÜERA, A., CÁCERES, J., ET AL., 2002. "Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency". *Water Research*, Vol. 36, p. 4255-4262.
21. FICA PIRAS, P. R., 1993, *Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em lagoas aeradas em série*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

22. FICA PIRAS, P. R., 2000, *Estudo sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
23. GERNJAK, W., KRUTZLER, T., GLASER, A., *et al.*, 2003, “Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants”, *Chemosphere*, Vol. 50, p. 71-78.
24. GHALY *et al.*, 2001, “Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study”, *Waste Management*, Vol. 21. p. 41-47.
25. GOGATE, P., PANDIT, A., 2004. “A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods”. *Advances in Environmental Research*, No. 8, No. 3-4, p. 553-597.
26. GOI, M., TRAPIDO, M., 2002. “Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study”, *Chemosphere*, Vol. 46, p. 913-922.
27. GUWY, A. J., HAEKES, F. R., MARTIN, S. R., CUNNHAH, P., *et al.*, 1999. “A technique for monitoring hydrogen peroxide concentration off-line and on-line”. *Water Research*, Vol. 34, No. 8, p. 2191-2189.
28. HANCOCK, F. E., 1999. “Catalytic strategies for industrial water re-use”, *Catalysis Today*, Vol. 53, p. 3-9.
29. HPImpact, 2001. “HPI companies launch sour water study”. *Hydrocarbon Processing*, Vol. 80, No. 2, p. 85-90.
30. Hydrometrics, Inc., 2002. *Treatment of Sour Water at a Petroleum Refinery*.
31. KANG, 2002
32. KAVITHA, V., PALANIVELU, K., 2004. “The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol”. *Chemosphere*, Vol. 55, p. 1235-1243.
33. KIM, SOO-M., GEISSEN SVEN\_U., VOGELPOHL, A., 1997, “Landfill Leachate Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction”, *Water Science Technology*, Vol. 35, No. 4, p. 239-248.

34. KOSITZI, M., POULIOS, I., MALATO, S., *et al.*, 2004, “Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater”, *Water Research*, Vol. 38, p. 1147-1154.
35. KUO, W.G., 1992, “Decolorizing Dye Wastewater with Fenton’s Reagent”, *Water Research*, Vol. 26, No.7, p. 881-886.
36. KWAN, C. Y., CHU, W., 2004. “Photooxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ferrous oxalate-mediated system”. *Water Science and Technology*, Vol. 49, No. 4, p. 117-122.
37. LEE, Y., LEE, C., TOON, J., 2003. “High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by  $Fe^{3+}/H_2O_2$  system”. *Chemosphere*, Vol. 51, p. 963-971.
38. LEITE, J. V., 2004. *Tratamento de águas residuárias de indústrias químicas por processos oxidativos avançados – POA*. Tese de D.Sc., Eng. Hidráulica e Sanitária/USP, São Paulo, SP, Brasil.
39. LIN, SHENG H., LO, CHO, C., 1997. “Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater”. *Water Research*, Vol. 31, No. 8, p. 2050-2056.
40. LIN, SHENG H., LIN, C., LEU, H., 1999. “Operating characteristics and kinetics studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation”. *Water Research*, Vol. 33, No. 7, p. 1735-1741.
41. LU, M., CHEN, J., CHANG, C., 1997. “Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton’s reagent”. *Chemosphere*, Vol. 35, No. 10, p. 2285-2293.
42. MALATO, S., BLANCO, J., VIDAL, A., ALARCÓN, D., MALDONADO, M.I., CÁCERES, J., GERNJAK, W., 2003a. “Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview”. *Solar Energy*, Vol. 75, p. 329-336.
43. MALATO, S., GERNJAK, W., KRUTZLER, T., GLASER, A., CÁCERES, J., BAUER, R., FERNÁNDEZ-ALBA, A.R., 2003b. “Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants”. *Chemosphere*, Vol. 50, p. 71-78.
44. MALETZKY, P., BAUER, R., 1998. “The photo-Fenton method – degradation of nitrogen containing organic compounds”. *Chemosphere*, Vol. 74. No. 5, p. 899-909.

45. MALIK, P., SAHA, S., 2003. "Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst". *Separation and Purification Technology*, Vol. 31, p. 241-250.
46. MERIÇ, S., KAPTAN, D., ÖLMEZ, T., 2004. "Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process". *Chemosphere*, Vol. 54, p. 435-441.
47. MICROTOX MANUAL, "A toxicity testing handbook. Microbics Corporation", 1992.
48. MILLIOLI, V. S., FREIRE, D. D. C., CAMMAROTA, M. C., 2003. "Petroleum oxidation using Fenton's reagent over beach sand following a spill". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B103, p. 79-91.
49. MISHRA, V.S., MAHAJANI, V.V., JOSHI, J.B., 1995. "Wet air oxidation", *Ind. Eng. Chem. Research*, Vol. 34, P. 2-48.
50. MURRAY, C. A., PARSONS, S. A., 2004. "Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton processes". *Chemosphere*, Vol. 54, p. 1017-1023.
51. NEYENS, E., BAEYENS, J., 2003. "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B98, p. 33-50.
52. NOGUEIRA, R. F. P., GUIMARÃES, J. R., 2000. "Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system". *Water Research*, Vol. 34, p. 895-901.
53. PARSONS, S., 2004, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. 1 ed. London, IWA Publishing.
54. PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÈNECH, X., PERAL, J., 2002. "Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents". *Water Research*, Vol. 36, p. 2703-2710.
55. PÉREZ, M., TORRADES, F., GARCÍA-HORTAL, J. A., DOMÈNECH, X., *et al.*, 2002. "Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 36, p. 63-74.



56. PHILIPPOPOULOS, C., POULOPOULOS, S., 2003. "Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide", *Journal of Hazardous Materials*, B98, p. 201-210.
57. PULGARIN, C., INVERNIZZI, M., PARRA, S., POLANIA, R., PÉRINGER, P., 1999. "Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants", *Catalysis Today*, Vol. 54, p 341-352.
58. PIGNATELLO, J., SUN, Y., 1995, "Complete Oxidation of Metolachlor and Methyl Parathion in Water by the Photoassisted Fenton Reaction", *Water Research*, Vol.29, No.8, p.1837-1844.
59. RODRIGUEZ, M., SARRIA, V., ESPLUGAS, S., PULGARIN, C., 2002. "Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol.151, p.129-135.
60. SARRIA, V., PARRA, S., ADLER, N., PÉRINGER, P., *et al.*, 2002. "recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds". *Catalysis Today*, Vol. 76, p. 301-315.
61. SAN SEBASTIÁN MARTÍNEZ, N., FERNÁNDEZ, J. F., SEGURA, X. F., SÁNCHEZ, A. F., 2003. "Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B101, p 315-322.
62. SCHULTE *et al*, 1995, "H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> processes for the oxidation of hazardous wastes", *Ozone Science & Engineering*, Vol.17, p. 119-134.
63. SITE – [www.degussa.com.br](http://www.degussa.com.br). Acessado em 13 de Outubro de 2004.
64. SITE – [www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html](http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/fentonsreagent.html). Acessado em 05 de Setembro de 2004.
65. SITE – [www2.petrobras.com.br/minisite/pegaso/revolucao.asp](http://www2.petrobras.com.br/minisite/pegaso/revolucao.asp). Acessado em 15 de Agosto de 2004.

66. SITE – [ww2.petrobras.com.br/minisite/pegaso/português/fluentes/fluentes.asp](http://ww2.petrobras.com.br/minisite/pegaso/português/fluentes/fluentes.asp). Acessado em 2 de Agosto de 2004.
67. Solvay Interox, Inc., 2001. *Hydrogen Peroxide. Controlling reduced sulfur compounds*.
68. STEPNOWSKI, P., SIEDLECKA, E.M., BEHREND, P., JASTORFF, B., 2002. “Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater”, *Water Research*, Vol. 36, p. 2167-2172.
69. SUNG-HO, K., RICHARD, J.W., JIN-HO, C., 1998, “Treatment of Petroleum-Contaminated Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide”, *Chemosphere*, Vol.37, No.8, p. 1473-1482.
70. TEEL, A. L, WARBER, G. C., ATKINSON, D. A.; WATTS, R. J., 2001, “Comparison of mineral and soluble iron Fenton’s catalysts for the treatment of tri-chloroethylene”, *Water Research*, Vol. 35, No.4, p. 977-984.
71. TEIXEIRA, C. P., 2002, “Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados”, 180p. Tese D.Sc., Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, Brasil.
72. TRUONG, G.L., LAAT, J.D., LEGUBE, B., 2004. “Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”. *Water Research*, Vol. 38, p. 2384-2394.
73. VOGEL, JEFFERY, G.H., BASSETT, J., MENDHAM, J., DENNEY, R.C., 1992, *Análise Química Quantitativa*, 5 ed. Rio de Janeiro/RJ, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., p.322.
74. WILL, I.B.S., MORAES, J.E.F., TEIXEIRA, A.C.S.C., GUARDANI, R., NASCIMENTO, C.A.O., 2004. “Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors”. *Separation and Purification Technology*, Vol. 34, p. 51-57.
75. YANG, Y., WYATT, D. T., BAHORSKY, M., 1998. “Decolorization of dyes using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photochemical oxidation”. *Textile Chemist Colorist*, Vol. 30, p. 27-35.

## 7 – ANEXOS

### 7.1 – VALORES DE COD DETERMINADOS PERIODICAMENTE

**Tabela 7.1 – Valores de COD medidos periodicamente**

DATA	COD(mg/L)	DATA	COD(mg/L)
06/10/03	408,12	18/03/04	382,16
16/10/03	409,10	22/03/04	358,36
30/10/03	403,73	24/03/04	378,45
05/11/03	422,78	30/03/04	359,95
07/11/03	413,14	27/04/04	351,85
24/11/03	369,13	28/04/04	341,01
02/12/03	370,92	07/06/04	302,63
17/12/03	424,88	24/06/04	311,35
07/01/04	424,63	25/06/04	309,86
15/01/04	412,29	29/06/04	319,86
23/01/04	464,21	02/07/04	286,69
26/01/04	456,37	08/07/04	308,68
02/02/04	426,68	13/07/04	268,52
04/02/04	439,50	14/07/04	269,32
05/02/04	466,22	19/07/04	305,84
03/03/04	354,25	19/07/04	300,14
04/03/04	397,13	20/07/04	300,14
09/03/04	404,19	22/07/04	288,29
11/03/04	381,21	27/07/04	290,29

7.2 – VALORES MÉDIOS DE REMOÇÃO DE COD E SEUS DESVIOS PADRÃO  
OBTIDOS EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES  
EMPREGADAS

**Tabela 7.2 – Valores médios de remoção de COD e seus desvios padrão para os processos Fenton e Fenton/foto-Fenton**

Concentrações de Reagentes	Eficiência de Remoção de COD do Fenton (%)	Eficiência de Remoção de COD do Fenton/foto-Fenton (%)
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 8 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,8 g/L	34,0±4,1	88,0±1,5
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 4 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,4 g/L	25,9±3,6	82,2±2,0
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 4 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,2 g/L	23,9±3,7	83,7±1,6
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 2 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,2 g/L	21,2±4,3	74,5±4,8
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 2 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,1 g/L	17,0±2,2	69,2±0,7
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 1 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,1 g/L	10,4±0,8	68,1±2,5
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 1 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,2 g/L	13,7±3,1	68,8±1,1

7.3 – VALORES FINAIS MÉDIOS DO PH NO MEIO REACIONAL PARA OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

**Tabela 7.3 – Valores médios do pH no meio reacional**

Concentrações de Reagentes	pH final no processo Fenton	pH final no processo foto-Fenton
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 12 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 1,0 g/L	2,3	2,7
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 8 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,79 g/L	2,5	3,0
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 4 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,4 g/L	2,3	3,7
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 4 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,2 g/L	2,7	3,3
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 2 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,2 g/L	2,6	3,7
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 1 g/L e [FeSO <sub>4</sub> ]= 0,1 g/L	4,6	3,3

7.4 – VALORES MÉDIOS DE REMOÇÃO DE COD OBTIDOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA NOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON ACOPLADOS

**Tabela 7.4 – Eficiência de remoção de COD em função da temperatura de operação**

Temperatura (°C)	Eficiência de Remoção de COD Fenton (%)	Eficiência de Remoção de COD foto-Fenton (%)	Eficiência Global de Remoção de COD (%)
25	25,3	76,4	82,4
35	22,2	78,9	83,6
45	28,2	75,7	83,0
55	30,9	72,5	81,0

[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4 g/L e [FeSO<sub>4</sub>]=0,2 g/L

Duração total de reação: 90 minutos

7.5 – EFICIÊNCIA DO *SISTEMA REACIONAL 2* OPERADO EM SISTEMA DE BATELADA

**Tabela 7.5 – Acompanhamento do desempenho do *sistema reacional 2* ao longo do tempo para dois grupos de concentrações de reagentes**

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (g/L)	[FeSO <sub>4</sub> ] (g/L)	Tempo (min)	Remoção de COD
4	0,2	0	0,0
4	0,2	15	11,7
4	0,2	30	20,9
4	0,2	45	33,1
4	0,2	60	48,0
4	0,2	75	65,2
4	0,2	90	75,70
4	0,2	105	78,1
2	0,1	0	0,0
2	0,1	15	5,8
2	0,1	30	12,7
2	0,1	45	15,8
2	0,1	60	23,6
2	0,1	75	33,2
2	0,1	90	48,9
2	0,1	105	63,6

7.6 – ESTUDO DO DESEMPENHO DOS PROCESSOS ACOPLADOS OPERANDO CONTINUAMENTE DE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA

**Tabela 7.6- Remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) no processo contínuo em função do tempo de residência**

Tempo (min)	$\tau = 171$ min	$\tau = 139$ min	$\tau = 85$ min	$\tau = 65$ min	$\tau = 43$ min
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	5,1	6,4	4,6	7,5	3,0
30	8,9	6,8	5,0	12,1	6,6
45	19,8	18,3	13,7	11,6	10,4
60	30,5	20,7	24,1	12,3	11,8
75	34,2	29,2	34,7	19,3	19,0
90	38,8	36,2	43,7	26,7	29,5
105	39,8	37,3	50,3	34,2	34,9
120	41,0	41,3	57,0	42,7	44,9
135	42,1	41,8	59,7	49,3	53,1
150	43,0	46,8	63,4	56,8	66,9
165	49,2	46,6	65,5	64,1	70,9
180	46,9	46,5	66,5	69,4	77,7
195	46,5	48,6	73,5	70,9	80,3
210	46,3	48,9	71,9	72,0	82,5
225	47,2	47,5	71,7	72,0	82,6
240	48,4	48,8	74,8	75,1	83,1
255		50,5	74,8	73,7	82,7
270		48,6	74,7	74,0	82,8
285		50,3	74,0	74,7	82,4
300			74,5	74,0	82,5
315			74,8		
330			77,5		



7.7 – DADOS UTILIZADOS PARA A VALIDAÇÃO DO MODELO DE CHAN  
(2003) PARA O PROCESSO DE FENTON

**Tabela 7.7 – Valores de remoção de COD**

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (g/L)	[FeSO <sub>4</sub> ] (g/L)	Tempo (min)	Remoção de COD
4	0,4	0	0,0
4	0,4	10	25,9
4	0,4	20	24,5
4	0,4	30	26,7
4	0,4	40	26,6
4	0,4	50	27,8
4	0,4	60	25,7
4	0,2	0	0,0
4	0,2	10	16,8
4	0,2	20	20,2
4	0,2	30	19,9
4	0,2	40	19,5
4	0,2	50	20,4
4	0,2	60	21,3
4	0,13	0	0,0
4	0,13	3	11,7
4	0,13	5	16,3
4	0,13	7	16,4
4	0,13	10	14,8
4	0,13	20	13,3
4	0,13	30	13,3
4	0,13	40	13,3
4	0,13	50	17,9
4	0,13	60	17,4

7.8 – DADOS UTILIZADOS PARA A VALIDAÇÃO DO MODELO EMPÍRICO PROPOSTO

**Tabela 7.8 – Valores de remoção de COD para  $[H_2O_2]=4$  g/L e  $[FeSO_4]=0,4$  g/L**

Processo	Tempo (min)	Remoção de COD
Fenton	0	0,0
Fenton	10	25,9
Fenton	20	24,5
Fenton	30	26,7
Fenton	40	26,6
Fenton	50	27,8
Fenton	60	25,7
Foto-Fenton	30	32,9
Foto-Fenton	40	62,0
Foto-Fenton	50	69,3
Foto-Fenton	60	77,8
Foto-Fenton	70	78,2
Foto-Fenton	80	84,7
Foto-Fenton	90	86,2
Foto-Fenton	100	86,8

**Tabela 7.9 – Valores de remoção de COD para [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4 g/L e [FeSO<sub>4</sub>]=0,2 g/L**

Processo	Tempo (min)	Remoção de COD
Fenton	0	0,0
Fenton	10	16,8
Fenton	20	20,2
Fenton	30	19,9
Fenton	40	19,5
Fenton	50	20,4
Fenton	60	21,3
Foto-Fenton	30	22,6
Foto-Fenton	40	38,1
Foto-Fenton	50	65,9
Foto-Fenton	60	71,5
Foto-Fenton	70	78,2
Foto-Fenton	80	81,6
Foto-Fenton	90	84,0

**Tabela 7.10 – Valores de remoção de COD para [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=4 g/L e [FeSO<sub>4</sub>]=0,13 g/L**

Processo	Tempo (min)	Remoção de COD
Fenton	0	0,0
Fenton	3	11,7
Fenton	5	16,3
Fenton	7	16,4
Fenton	10	14,8
Fenton	20	13,3
Fenton	30	13,3
Fenton	40	13,3
Fenton	50	17,9
Fenton	60	17,4
Foto-Fenton	30	13,3
Foto-Fenton	40	18,6
Foto-Fenton	50	29,5
Foto-Fenton	60	33,7
Foto-Fenton	70	63,4
Foto-Fenton	80	66,3
Foto-Fenton	90	75,8
Foto-Fenton	100	72,9

## 7.9 – PROGRAMA GERADO NO MATHCAD PARA DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE REAÇÃO PARA FENTON E FOTO-FENTON

Para  $[\text{H}_2\text{O}_2]=4 \text{ g/L}$  e  $[\text{FeSO}_4]=0,4 \text{ g/L}$

$x_F := 0.20$   
 $k_F := 0.31398$   
 $t_c := 30$   
 $k_{FF} := 0.06$   
 $x_{FF} := 0.62$

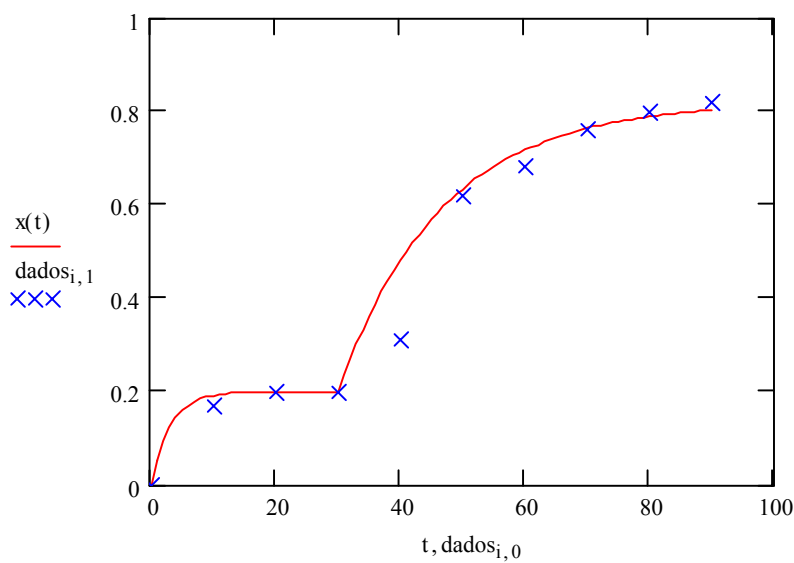
$$x(t) := \begin{cases} x_F \cdot (1 - e^{-k_F \cdot t}) & \text{if } t \leq t_c \\ x_F \cdot (1 - e^{-k_F \cdot t}) + x_{FF} \cdot [1 - e^{-k_{FF} \cdot (t - t_c)}] & \text{if } t > t_c \end{cases}$$

dados := READPRN("c:\temp\r\_1\_20.txt")

$N := \text{length}(\text{dados}^{(0)})$

$t := 0, 1 .. \text{dados}_{N-1,0}$

$i := 0 .. N - 1$



Para  $[\text{H}_2\text{O}_2]=4 \text{ g/L}$  e  $[\text{FeSO}_4]=0,2 \text{ g/L}$

$$x_F := 0.27$$

$$k_F := 0.31398$$

$$t_c := 30$$

$$k_{FF} := 0.07052$$

$$x_{FF} := 0.86 - x_F$$

$$x_{FF} = 0.59$$

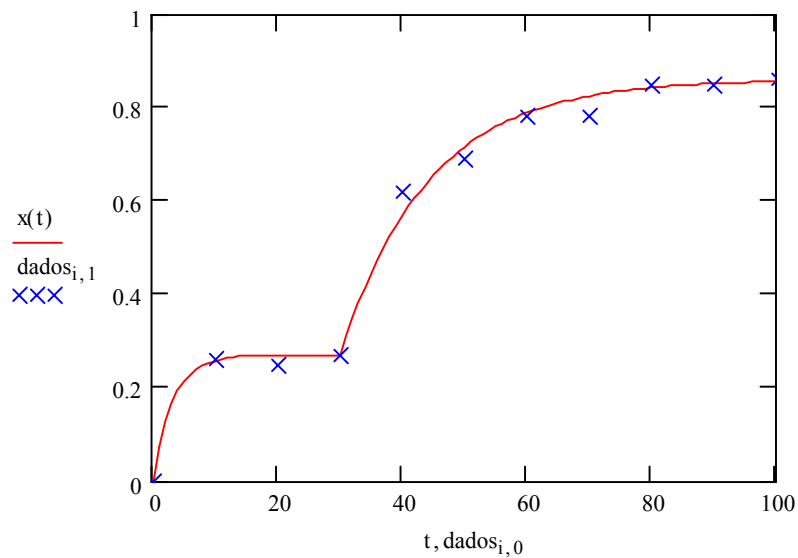
$$x(t) := \begin{cases} x_F \cdot (1 - e^{-k_F \cdot t}) & \text{if } t \leq t_c \\ x_F \cdot (1 - e^{-k_F \cdot t}) + x_{FF} \cdot [1 - e^{-k_{FF} \cdot (t - t_c)}] & \text{if } t > t_c \end{cases}$$

dados := READPRN("c:\temp\r\_1\_10.txt")

N := length(dados <0>)

t := 0, 1.. dados<sub>N-1,0</sub>

i := 0.. N - 1



Para  $[\text{H}_2\text{O}_2]=4 \text{ g/L}$  e  $[\text{FeSO}_4]=0,13 \text{ g/L}$

$x_F := 0.13$

$k_F := 0.5$

$t_c := 30$

$k_{FF} := 0.05$

$x_{FF} := 0.73 - x_F$

$$x(t) := \begin{cases} x_F \cdot (1 - e^{-k_F \cdot t}) & \text{if } t \leq t_c \\ x_F \cdot (1 - e^{-k_F \cdot t}) + x_{FF} \cdot [1 - e^{-k_{FF} \cdot (t - t_c)}] & \text{if } t > t_c \end{cases}$$

$\text{dados} := \text{READPRN}("c:\text{temp}\text{r}_1\_30.\text{txt}")$

$N := \text{length}(\text{dados} \langle 0 \rangle)$

$t := 0, 1 \dots \text{dados}_{N-1, 0}$

$i := 0 \dots N - 1$

