

SISBI/UFU



1000218902



MON
54
5729d
TES/MEM

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

**DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA PROVENIENTE
DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE MADEIRA,
EMPREGANDO FOTOCATÁLISE E RADIAÇÃO SOLAR**

Dissertação apresentada ao programa
de Pós – Graduação em Química
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de MESTRE EM
QUÍMICA

Danilo Rodrigues de Souza (Bolsista da Fundação CAPES)

Orientador: Antonio Eduardo da Hora Machado, Prof. Dr.

UBERLÂNDIA, Junho de 2004

“Não se deleite nunca com as flores que o elogio proporciona, porque, se em lugar delas, você receber de vez em quando alguma pedra, por pequena que seja, ela parecerá enorme e, sem dúvida, aumentará o dano sofrido. As pedras, ao contrário, despertam. O que é melhor?... Sem dúvida as pedras, porque nos oferecem a oportunidade de transformá-las em flores formosas. Isto é alquimia, e também uma das bases onde se apóia a dignidade do homem”.

BASES PARA SUA CONDUTA

Carlos Bernardo González Pecotche – RAUMSOL

Agradecimentos

A Deus por me dar a oportunidade de viver e poder superar desafios.

A meus pais José Marques de Souza e Lindamar de Fátima Rodrigues de Souza, que sempre estiveram do meu lado e me deram todo apoio necessário.

A Patrícia Flávia da Silva Dias Moreira que é, e sempre será minha eterna amiga, companheira e é claro meu grande amor. Sempre esteve comigo em minhas horas difíceis para me ouvir e me dar conselhos inestimáveis.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado pela sua orientação, confiança e dedicação, tenho certeza que sem isso não seria possível concluir este valioso trabalho.

Ao Dr. Christian Sattler e ao Sr. Lamark de Oliveira, ambos do DLR - Alemanha, pelo apoio, suporte e valiosas discussões.

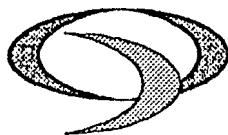
Ao Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero por ceder parte da infra-estrutura de seu laboratório e co-orientação, os quais foram de grande valia para a realização deste trabalho.

Aos amigos Jacques Antonio de Miranda, Thiago Padovani Xavier, Edward Thomas Fleury Mendonça Duarte, Christian Sattler e Lamark de Oliveira pela valorosa contribuição para a realização deste trabalho.

Aos demais amigos Roberta, Augusta, Sirlane, Bertalamar, Suzana, Daniel e Rodrigo, que de uma maneira ou outra contribuíram com a realização deste trabalho.

A todos os meus amigos, técnicos e professores do IQUFU, em especial ao técnico de laboratório Ildo Borges e as secretárias Izabel, Marilda e Ângela.

A UFU, CAPES, CNPq, FAPEMIG e BMB+F pelo apoio financeiro e SATIPEL S. A. por ceder gentilmente o efluente a ser estudado.



Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
e-mail: cpqquimica@ufu.br
Fone/Fax: 3239-4385

ALUNO: DANILo RODRIGUES DE SOUSA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5021440-X

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***"DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA PROVENIENTE
DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE MADEIRA
EMPRGANDO FOTOCATÁLISE E RADIAÇÃO SOLAR"***

ORIENTADOR: PROF. DR. ANTÔNIO EDUARDO DA HORA MACHADO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro da Biblioteca do Campus Santa Mônica em 22 de junho de 2004 às 09:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Prof. Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado (IQ/UFU Antônio Eduardo da Hora Machado
(Universidade Federal de Uberlândia)

Prof^a. Dr^a. Yaico D. Tanimoto de Albuquerque (IQ/UFU Yaico D. Tanimoto
(Universidade Federal de Uberlândia)

Prof^a. Dr^a. Eny Maria Vieira (USP/SCar) Eny Maria Vieira
(USP-São Carlos/SP)

Uberlândia, 22 de junho de 2004.

ÍNDICE

RESUMO I

ABSTRACT..... II

1 - INTRODUÇÃO 1

| | |
|---|----|
| 1.1 – GERAÇÃO DE RADICAL HIDRÓXI (HO ⁻) E PRINCIPAIS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) | 3 |
| 1.1.1 – Processo H ₂ O ₂ /O ₂ | 4 |
| 1.1.1.1 – Abstração de hidrogênio | 5 |
| 1.1.1.2 – Adição eletrofílica | 6 |
| 1.1.1.3 – Reações de transferência de elétrons | 6 |
| 1.1.1.4 – Processos H ₂ O ₂ /UV: vantagens e limites de suas aplicações | 7 |
| 1.1.2 – Processo O ₃ /UV | 7 |
| 1.1.2.1 – Fotólise do O ₃ | 8 |
| 1.1.2.2 – Processo O ₃ /UV – Exemplos de aplicações | 9 |
| 1.1.2.3 – Processo O ₃ /H ₂ O ₂ /UV | 10 |
| 1.1.3 – Processo TiO ₂ /UV | 10 |
| 1.1.3.1 – Mecanismo de degradação oxidativa fotocatalisada por TiO ₂ | 11 |
| 1.1.3.2 – A eficiência do processo TiO ₂ /UV | 12 |
| 1.1.3.3 – Problemas no desenvolvimento do processo TiO ₂ /UV | 13 |
| 1.2 – REAÇÕES DE FENTON E FOTO – FENTON | 13 |
| 1.2.1 – Sistema fotoquímico utilizando ferrioxalato e H ₂ O ₂ | 16 |
| 1.3 – CINÉTICA QUÍMICA | 17 |
| 1.3.1 – Ordem de reação [131-133] | 17 |
| 1.3.1.1 – Reação de 1º ordem [131] | 18 |
| 1.3.1.2 – Reação de 2º ordem [131, 132] | 18 |
| 1.3.1.3 – Reação de pseudo-1º ordem [131,132] | 19 |
| 1.3.2 – Catálise [133] | 20 |
| 1.3.3 – Efeito da temperatura sobre a cinética de uma reação química [132, 134] | 20 |
| 1.4 – COLETORES SOLARES PARA DETOXIFICAÇÃO DE ÁGUA | 21 |
| 1.4.1 – Reatores parabólicos em forma de calha (PTC – Parabolic Trough Collectors) | 22 |
| 1.4.2 – Reatores não concentradores | 23 |
| 1.4.3 – Reator tipo Concentrador Parabólico Composto (CPC - Compound Parabolic Concentrator) | 25 |

2 – OBJETIVOS 27

3 – PARTE EXPERIMENTAL..... 28

| | |
|--|----|
| 3.1 – REAGENTES E SOLUÇÕES | 28 |
| 3.2 – AMOSTRAS DE EFLUENTES | 28 |
| 3.3 - INSTRUMENTAÇÃO | 29 |
| 3.3.1 – Análise das amostras | 29 |
| 3.3.2 – Análise cromatográfica | 29 |
| 3.4 – SISTEMAS DE REATORES | 30 |
| 3.4.1 - Reator fotoquímico, em escala de laboratório | 30 |
| 3.4.2 – Reator CPC em escala expandida | 31 |
| 3.5 – PROCEDIMENTOS | 33 |
| 3.5.1 – Ensaios de degradação da matéria orgânica utilizando o sistema com lâmpadas UV | 33 |
| 3.5.1.1 – Influência do pH | 33 |
| 3.5.1.2 – Influência da temperatura | 34 |
| 3.5.1.3 – Influência da concentração de sulfato de ferro (II) | 34 |

| | |
|--|-----------|
| 3.5.1.4 – Influência do peróxido de hidrogênio..... | 34 |
| 3.5.2 – Preparo, digestão das amostras e determinação do índice de Demanda Química de Oxigênio (DQO) [146]..... | 34 |
| 3.5.3 – Curva de calibração para medidas de DQO | 36 |
| 3.5.4 – Medidas de concentração de peróxido de hidrogênio | 37 |
| 3.5.5 – Ensaios de fotólise utilizando reator PTC (escala reduzida) | 37 |
| 3.5.6 – Ensaios de fotólise utilizando o reator CPC (Compound Parabolic Concentrator) | 38 |
| 3.5.7 – Análise cromatográfica das amostras de esfuentes utilizando HPLC (High Performance Liquid Chromatography)..... | 39 |
| 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 39 |
| 4.1 – ENSAIOS PRELIMINARES EMPREGANDO O SISTEMA COM LÂMPADAS UV..... | 39 |
| 4.2 – INFLUÊNCIA DO pH..... | 41 |
| 4.3 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA..... | 44 |
| 4.4 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE FERRO II..... | 47 |
| 4.5 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE H_2O_2 | 49 |
| 4.6 – TESTES EMPREGANDO O REATOR PTC | 51 |
| 4.7 – ENSAIOS UTILIZANDO O REATOR CPC (COMPOUND PARABOLIC CONCENTRATOR OU CONCENTRADOR PARABÓLICO COMPOSTO) EM ESCALA EXPANDIDA..... | 53 |
| 4.8 – ANÁLISE CROMATOGRÁFICA UTILIZANDO HPLC..... | 65 |
| 4.8.1 – Análise cromatográfica das amostras fotolisadas utilizando o reator CPC em escala expandida | 65 |
| 5 - CONCLUSÕES | 68 |
| 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 70 |
| 7 – APÊNDICE..... | 71 |
| 7.1 – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 71 |
| 7.1.1 – Comunicações Científicas | 71 |
| 7.1.2 – Artigos aceitos para publicação | 72 |
| 7.1.3 – Artigos submetidos..... | 72 |
| 7.1.4 – Artigos em fase de redação..... | 72 |
| 7.2 – APÊNDICE DE FIGURAS | 73 |
| 7.2.1 – Variação do pH para estimativa da k_{ap} para a redução de DQO | 73 |
| 7.2.2 – Variação da temperatura para estimativa da k_{ap} para redução de DQO | 74 |
| 7.2.3 – Variação da $[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$ para a estimativa da k_{ap} para a redução de DQO..... | 75 |
| 7.2.4 – Variação da $[H_2O_2]$ para a estimativa da k_{ap} para a redução de DQO | 76 |
| 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 77 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Reator PTC, “tipo helioman”, instalado na PSA – Plataforma Solar de Almeria [139]..... | 23 |
| Figura 2 – Esquema de coletor non – concentrating tipo “filme laminar” [139]. | 25 |
| Figura 3 – Vista parcial de uma planta de tratamento de efluentes, baseada em reatores CPC [135]..... | 26 |
| Figura 4 – Esquema de funcionamento do reator fotocatalítico utilizado em escala de laboratório: reservatório (a), reator de jaqueta (b), lâmpada (c), bomba (d) e trocador de calor (e)..... | 30 |
| Figura 5 – Esquema de um reator CPC: Tubos de vidro dispostos em série (a), Rotâmetro (medidor de vazão) (b), Bomba centrífuga (c), Sistema by-pass (d), registro de gaveta (e); Reservatório (f) [58]. | 31 |
| Figura 6 - Reator CPC em operação nas dependências do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. | 32 |
| Figura 8 – Curva de calibração para determinação de índice de DQO. Curva de $Abs = 0,0041 + 6,09 \times 10^{-4} DQO$ e o $r^2 = 0,99528$ | 37 |
| Figura 9 – Redução de DQO do efluente, utilizando (1) 10 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 8 mL de H_2O_2 , (adicionado no início), (2) 100 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 8 mL de H_2O_2 (Adições de 4 ml no início e após 90 min) e (3) 100 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 12 ml de H_2O_2 (adições de 2 ml a cada 30 min). A temperatura no meio reacional esteve em torno de 45 °C..... | 40 |
| Figura 10 – Relação entre pH e constante de velocidade aparente. Foram utilizados 50 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 6 mL/L de H_2O_2 , para reações ocorrendo a 320 K.... | 43 |
| Figura 11 – Estimativa da energia de ativação aparente da reação através da equação de reta de Arrhenius. Equação da reta $\ln k_{ap} = 1,73 - 2684,6 (1/T)$ e $r^2 = - 0,86$ | 45 |
| Figura 12 - Relação entre constante aparente de velocidade e $[FeSO_4]$ em mg por litro de efluente (em todos os experimentos utilizou-se 6 mL/L de H_2O_2 , $pH \approx 3,0$ e $T = 318$ K). A equação da reta obtida é $k_{ap} = 0,00146 + 2,33705 \times 10^{-3} [FeSO_4]$.48 | 48 |
| Figura 13 - Relação entre a constante de velocidade aparente e a % H_2O_2 (utilizando 50 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $T = 318$ K e $pH \approx 3$). A equação da reta obtida é $k_{ap} = - 1,28 \cdot 10^{-4} + 8,88 \cdot 10^{-3} (\%H_2O_2)$ | 50 |
| Figura 14 – Variação da DQO do efluente diluído a 1:5 com água, durante um processo fotocatalítico: (1) 10 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 8 mL de H_2O_2 ; (2) 10 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 8 mL de H_2O_2 , sendo 4mL no início e 4 mL após 90 min de fotólise. $T \approx 313$ K e $pH \approx 3,0$ | 51 |
| Figura 15 - Reator PTC em um estágio, em operação..... | 53 |
| Figura 16 - Desenho em perfil mostrando o formato das involutas dos refletores de um reator CPC..... | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura 17 – Irradiância média no verão na cidade de Uberlândia – MG..... | 54 |
| Figura 18 - Espectro de UV-Visível de solução de sulfato férrico 50 mg/L, pH = 2,86 [9]. | 55 |
| Figura 19 – Degradação de matéria orgânica presente em 50 L efluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 50 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3 mL/L de H_2O_2 (Adicionado em etapa única no início) e pH inicial de 2,93 e pH final de 4,40. (1) Temperatura (2) DQO normalizada (3) Consumo de H_2O_2 , normalizado..... | 56 |
| Figura 20 – Degradação de matéria orgânica presente em 50 L efluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 50 mg/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 3 mL/L de H_2O_2 (Adicionado totalmente no início) e pH inicial de 2,93 e pH final de 3,92. (1) Temperatura (2) DQO normalizada e (3) Consumo de peróxido de hidrogênio, normalizado..... | 58 |
| Figura 21 - Degradação de matéria orgânica presente em 50 L efluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 50 mg/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 3 mL/L de H_2O_2 (adicionado quando completou 400 kJ/m^2 de dose) e pH inicial de 2,97 e pH final 3,25. (1) Temperatura (2) DQO normalizada, (3) Consumo de peróxido de hidrogênio, normalizado..... | 59 |
| Figura 22 – Degradação de matéria orgânica presente em 50 L efluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 25 mg/L de FeSO_4 e 25 mg/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, e 3 mL/L de H_2O_2 (Adicionado quando completou 400 kJ/m^2 de dose), pH inicial de 2,65 e pH final 2,88. (1) Temperatura, (2) DQO normalizada, e (3) Consumo de peróxido de hidrogênio, normalizado. | 60 |
| Figura 23 – Degradação de matéria orgânica presente em 50 L efluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 25 mg/L de FeSO_4 e 25 mg/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, e 3 mL/L de H_2O_2 (Adicionado quando a temperatura completou 313 K) e pH inicial de 2,68 e pH final 2,93. (1) Temperatura, (2) DQO normalizada, (3) Consumo de peróxido de hidrogênio, normalizado. | 61 |
| Figura 24 – Degradação de matéria orgânica presente em 50 L efluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 25 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 25 mg/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 3 mL/L de H_2O_2 (Adicionado 1 mL/L no início e 2 mL/L quando completou 400 kJ/m^2 de dose) e pH inicial de 2,6 e pH final de 3,02. (1) Temperatura, (2) DQO normalizada, (3) Consumo de peróxido de hidrogênio, normalizado..... | 62 |
| Figura 25 - Degradação de matéria orgânica presente em 50 L efluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 50 mg/L de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ e 3 mL/L de H_2O_2 (Adicionado todo no início) e pH inicial de 2,68 e pH final de 3,22. (1) Temperatura, (2) DQO normalizada, (3) Consumo de peróxido de hidrogênio, normalizado..... | 63 |
| Figura 26 – Espectro de absorção da amostra da mistura do efluente puro sem fotolizar, em diluição 1:5 em água ultrapura..... | 65 |
| Figura 27 – Cromatogramas de amostras diluídas (1:2) provenientes de fotólise , sendo (a) 0 minuto, (b) 120 minutos, (c) 240 minutos e (d) 360 minutos. Utilizou como | |

| | |
|--|----|
| fase móvel água deionizada, comprimento de onda de monitoramento de 240 nm e amostras diluídas (1:3) | 66 |
| Figura 28 – Redução de área para cada cromatograma de amostra fotolisado em relação ao tempo | 67 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Potenciais de oxidação de alguns oxidantes [22]..... | 3 |
| Tabela 2 – Reagentes utilizados | 28 |
| Tabela 3 – Quantidade de reagentes empregados por litro de efluente fotolizado..... | 38 |
| No primeiro experimento, o H_2O_2 foi totalmente adicionado no início, enquanto que no segundo, foi adicionado em duas alíquotas: 4 mL no início,, e 4 mL após 90 min..... | 38 |
| Tabela 4 – Porcentagem de degradação de matéria orgânica, estimada através do índice de DQO..... | 41 |
| Tabela 5 – Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) estimadas para a degradação a diferentes pH..... | 42 |
| Tabela 6 - Espécies de Fe^{3+} hidratado em solução e a faixa de pH onde eles são predominantes[108]. | 44 |
| Tabela 7 – Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) estimadas em função da temperatura | 44 |
| Tabela 8 – Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) estimadas em função da concentração de $FeSO_4$, expressa em mg por litro de efluente..... | 48 |
| Tabela 9 – Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) estimadas em função da $[H_2O_2]$ | 50 |
| Tabela 10 – Porcentagem de degradação obtida com uso do reator PTC, estimada a partir dos índice de DQO..... | 52 |

RESUMO

No presente trabalho, as reações de Fenton térmica e fotoquímica foram estudadas, com o propósito de avaliar sua eficiência na degradação da matéria orgânica presente nos efluentes gerados pela indústria de aglomerados de madeira SATIPEL S/A, localizada em Uberaba - MG. Esses efluentes são compostos de uma mistura de resinas melamina-formol, uréia-formol, formaldeído, extractivos de madeira e fragmentos de madeira.

Em escala de laboratório, avaliou-se o efeito de diferentes parâmetros (pH, temperatura, concentração de sulfato de ferro (II) e concentração de peróxido) sobre a constante de velocidade da degradação de matéria orgânica presente no efluente. Os resultados mostraram que a melhor faixa de pH é entre 2,5 e 3,0. A avaliação do efeito da temperatura mostrou que sua elevação beneficia a velocidade da reação. A energia de ativação para o processo térmico foi estimada em torno de 20,8 kJ/mol (\pm 7,6 kJ/mol), um valor relativamente baixo que indica a preponderância de reações radicalares. Ensaios feitos com sulfato de ferro (II), mostraram que a faixa de concentração estudada não influenciou significantemente a velocidade de reação. Em relação à concentração de peróxido de hidrogênio, na faixa estudada, observou-se um efeito positivo no resultado da degradação.

Nos ensaios utilizando radiação solar e reatores CPC (em escala reduzida e expandida), o uso do reator permitiu avaliar a degradação de matéria orgânica em volumes de até 50 L. Foram alcançados valores superiores a 90 % de degradação utilizando uma mistura de sulfato de ferro (II) e (III) (50% m/m), para uma dose de UV-A de 1000 kJ/m² e superior a 95 % utilizando ferrioxalato de potássio, mas com uma dose de radiação UV-A em torno de 400 kJ/m².

Testes com HPLC confirmam uma considerável mineralização da matéria orgânica, estimada pela diminuição da área total, sendo em torno de 55% para uma dose acumulada de cerca de 965 kJ/m².

ABSTRACT

In the present work, the thermal Fenton and photo – Fenton reactions were used in order to perform the degradation of the organic matter present in wastewater provenient of SATIPEL S/A, a plywood industry located in Uberaba – MG.

The effect of different parameters (pH, temperature, iron(II) sulphate concentration, and hydrogen peroxide concentration) was evaluated in relation to the apparent rate constant for the degradation of the organic matter. The results showed that the best pH to perform these reactions ranges from 2.8 to 3.0. A temperature survey showed that its increase favours the reaction rate. Besides, it was possible to estimate the energy of the activation in around 20,8 kJ/mol (\pm 7,6 kJ/mol), a relatively low value, which indicates a radical-mediated process. Essays made using iron (II) sulphate showed that the concentration range that was studied did not influence significantly the reaction rate. It was also observed a positive effect in the degradation result related to the hydrogen peroxide concentration.

Essays using solar radiation and CPC reactors (in small and large scale), the use of the reactor allowed evaluating the degradation of the organic matter in volumes up to 50 L. An organic matter degradation up to 90% was achieved with a UV-A dose of 1,000 kJ/m², when a mixture of iron (II and III) sulphate (50% w/w) was used, attributed to the synergistic effect between both species. When potassium iron (III) oxalate was used, a degradation up 92% was achieved, with an UV-A dose near 400 kJ/m².

HPLC essays confirmed the mineralization of the organic matter. The reduction of peaks was convincing enough and the reduction of the total area chromatogram was 55 % for an accumulated UV-A dose around 965 kJ/m².

1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos 20 anos, tem-se testemunhado por diversas razões, o crescimento da consciência em preservar a água potável do nosso planeta. O volume de água existente no planeta (oceanos, lagos, rios, regiões polares e glaciais, lençóis freáticos, água presente na atmosfera e biosfera) corresponde a $1,4 \times 10^9 \text{ km}^3$ [1]. Desse total:

- 97,49 %: Oceanos
- 1,74 %: Regiões polares e glaciais
- 0,76 %: Lençóis freáticos
- 0,01 %: Rios, lagos e o restante.

O volume de água potável corresponde apenas a 2,51 % do total, mas somente estão acessíveis 0,77 %, representados pelos lençóis freáticos, rios e lagos. Este pequeno valor demonstra que o desperdício de água e a falta de tratamento adequado podem se tornar uma real ameaça à humanidade [1,2]. Além de ser um volume de água, muito pequeno, a sociedade sofre com o aumento dos problemas de saúde e de higiene. Oito por cento das doenças dos países em desenvolvimento são causadas pelo problema da falta de água [2].

De acordo com estimativas da Organização Mundial de Saúde [3]:

- 1,5 bilhões de pessoas (um quarto da população mundial) não tem acesso à água potável para tarefas higiênicas;
- 1,75 bilhões de pessoas estão sem tratamento satisfatório de esgoto;
- Mais de 80 países ($> 40\%$ da população mundial) sofrem com a falta de água.

A industrialização, que sempre proporcionou à humanidade uma série de benefícios, no entanto, causa inúmeros efeitos adversos, sobretudo a produção de resíduos industriais e por consequência a contaminação do meio-ambiente.

Em grande parte das regiões do mundo, a degradação natural é superada pela quantidade (volume e carga orgânica) de esfluente liberado. Desses, os esfluentes domésticos

podem ser eficientemente tratados em estações de tratamento convencionais, sendo estas, fundamentais para a proteção da qualidade sanitária de mais e mais ambientes urbanizados [4]. Para estar à altura da crescente poluição ambiental, programas educacionais e legislativos vem sendo implementados e algumas das principais estratégias de tratamento de água estão sendo aplicadas [4]:

- Tratamento químico de poluentes presentes em águas superficiais ou em lençóis freáticos;
- Tratamento químico de águas poluídas, contendo componentes tóxicos ou não-biodegradáveis.

A grande dificuldade no tratamento dos efluentes deve-se principalmente à presença de compostos orgânicos não biodegradáveis, resultado das atividades industriais, comerciais e agrícolas [5,6]. Muitos desses contaminantes são espécies bastante estáveis e resistentes a biodegradação. Entretanto, são ao mesmo tempo extremamente solúveis em água. Isto lhes permite, além da contaminação das águas da superfície, a penetração no solo, colocando em risco os lençóis freáticos [5, 7,8].

O tratamento químico de contaminantes pode ser aplicado em locais onde a capacidade das estações de tratamento biológico não consegue atender à demanda de consumo de água per capita [4]. Ademais, o tratamento convencional biológico de água é mais conveniente para altas concentrações de substâncias biodegradáveis, apesar das dificuldades em eliminar contaminantes muito tóxicos e biorecalcitrantes. A remoção de poluentes em água potável pode envolver técnicas adotadas por regulações governamentais, tais como: flocação, filtração e esterilização.

Assim, recentes desenvolvimentos para o domínio de tratamento de água têm apresentado melhorias significativas nos procedimentos de degradação oxidativa para compostos orgânicos dissolvidos ou dispersos em meios aquáticos, através da aplicação de métodos catalíticos e fotoquímicos - conhecidos como processos oxidativos avançados (POA) [4-12]. Os POA mais conhecidos são: oxidação fotocatalítica heterogênea [5, 10, 12, 13], tratamento com ozônio (freqüentemente combinado com H_2O_2 , UVA, ou ambos) [14-16], sistemas H_2O_2/UV , Fenton, e reações tipo foto-Fenton [9, 17-21]. Esses processos

baseiam-se na geração de elevadas concentrações de radicais hidróxi (OH^{\cdot}). Devido ao seu potencial de oxidação, pode ser utilizado na descontaminação de poluentes ambientais.

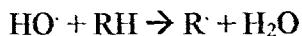
1.1 – Geração de radical hidróxi (HO^{\cdot}) e principais Processos Oxidativos Avançados (POA)

A oxidação de poluentes orgânicos por combinação de luz ultravioleta e agentes oxidantes (H_2O_2 , O_3 , etc.), implica, na geração e consequentes reações induzidas pelos radicais hidróxi. Os potenciais de oxidação para alguns oxidantes são listados na tabela a seguir, onde se constata que o radical hidróxi é a mais poderosa espécie oxidante depois do ânion fluoreto [4].

Tabela 1 – Potenciais de oxidação de alguns oxidantes [22]

| <i>Especies</i> | <i>Potencial de oxidação (V)</i> |
|------------------------|----------------------------------|
| Fluoreto | 3,03 |
| Radical hidróxi | 2,80 |
| Átomo de oxigênio | 2,42 |
| Ozônio | 2,07 |
| Peróxido de hidrogênio | 1,78 |
| Radical perhidróxi | 1,70 |
| Permanganato | 1,68 |
| Ácido hipobromoso | 1,59 |
| Dióxido de cloreto | 1,57 |
| Ácido hipocloroso | 1,49 |
| Ácido hipoiodoso | 1,45 |
| Cloreto | 1,36 |
| Brometo | 1,09 |
| Iodeto | 0,54 |

O radical hidróxi é de curta duração, agente oxidante extremamente potente e capaz de oxidar compostos orgânicos (RH) principalmente por abstração de hidrogênio,



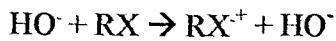
reação 1

Esta reação gera radicais orgânicos (R^\cdot), que ao entrar em contato com o oxigênio dissolvido no meio, produz radicais peróxi, os quais, por propagação da reação, resultam em produtos oxidados.



Essas cadeias de reação podem levar à oxidação completa dos substratos orgânicos, fornecendo como produtos CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos.

Além da abstração de hidrogênio, elétrons podem ser transferidos para o radical hidróxi (reação 3), constituindo outra via para o mecanismo de degradação oxidativa.

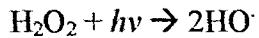


reação 3

A velocidade e eficiência desses processos oxidativos, são primariamente baseados na produção e na reatividade dos radicais intermediários. Logo a seguir, serão descritos alguns dos principais processos pelos quais são gerados radicais HO^\cdot .

1.1.1 – Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$

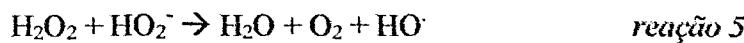
O mecanismo mais aceito para a fotólise do H_2O_2 é a clivagem homolítica da molécula para formar dois radicais HO^\cdot [4,23]:



reação 4

A velocidade da fotólise do H_2O_2 aquoso tem sido estabelecida como sendo dependente do pH, aumentando quando é utilizada em condições mais alcalinas [24, 25, 26].

O peróxido de hidrogênio também pode se decompor por uma reação paralela:



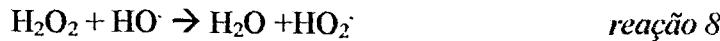
As reações induzidas pelos radicais hidróxi gerados em presença de substratos orgânicos podem ser diferenciadas pelos seus mecanismos em três diferentes classes:

- Abstração do hidrogênio: *reação 1*
- Adição eletrosílica: $\text{HO}^\cdot + \text{PhX} \rightarrow \text{HOPhX}^\cdot$ *reação 6*
- Transferência de elétrons: *reação 3*

A ocorrência de recombinação de radicais também deve ser levada em conta [4,23]:



Se um excesso de H_2O_2 é usado, radicais hidróxi produzirão radicais hidroperóxi (reação 8), os quais são menos reativos e contribuem menos na degradação oxidativa de compostos orgânicos.



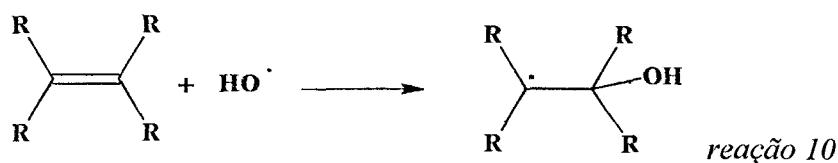
1.1.1.1 – Abstração de hidrogênio

Radicais hidróxi gerados por fotólise do peróxido de hidrogênio (reação 4) reagem com compostos orgânicos (HRH) primariamente por abstração de hidrogênio para produzir radicais orgânicos (RH[·]) [27,28]. Esses radicais reagem rapidamente com oxigênio dando origem a radicais orgânicos peridróxi (RHO₂[·]):

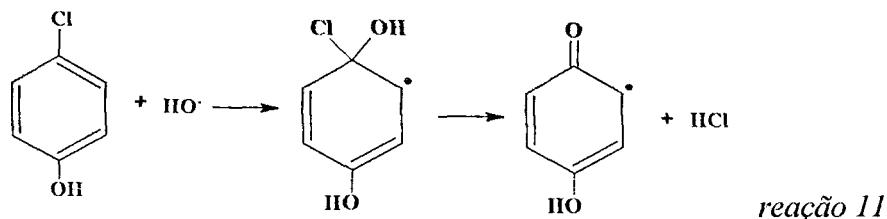


1.1.1.2 – Adição eletrofilica

A adição eletrofílica de radicais hidróxi para sistemas orgânicos com duplas ligações resultará em radicais orgânicos [4].



Esse processo é de interesse particular para a interpretação mecanística da rápida descloração de fenóis clorados, gerando íons cloreto. Um exemplo seria a adição eletrofílica de um radical hidróxi ao p-clorofenol, ocorrendo uma subsequente fragmentação para o intermediário clorohidrol.



1.1.1.3 – Reações de transferência de elétrons

A redução de radicais hidróxi para ânions hidróxido por substratos orgânicos (reação 3) é de particular interesse neste caso. A abstração do hidrogênio ou reações de adição eletrofilica podem ser desfavorecidas por múltipla substituição do halogênio ou impedimento estérico [4,29].

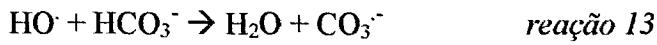


1.1.1.4 – Processos H₂O₂/UV: vantagens e limites de suas aplicações

O uso de peróxido de hidrogênio como oxidante fornece muitas vantagens se comparado a outros métodos químicos e fotoquímicos de tratamento de água, como: viabilidade comercial, estabilidade térmica, elevada solubilidade em água, ausência de problemas relacionados com a transferência de massa associado com gases, formação de dois radicais hidróxi para cada molécula de peróxido fotolizada, mínimo investimento de capital, bom custo-benefício de fonte de radicais hidróxi.

Há, entretanto, obstáculos encontrados com o processo H₂O₂/UV. A velocidade de oxidação química dos contaminantes é limitada pela velocidade de formação dos radicais hidróxi, e pela absorção de radiação pelo H₂O₂ que se encontra na faixa de 254 nm. Em particular, pode-se citar o caso dos compostos orgânicos que absorvem na mesma faixa e podem atuar como filtros, a fim de impedir a formação de radicais.

Outra desvantagem que serve para todo processo de degradação oxidativa baseado na geração de radicais hidróxi, seria a eficiente captação destes por íons HCO₃⁻ e CO₂²⁻.



Embora os ânions radicais carbonatos sejam oxidantes, seus potenciais de oxidação são menos efetivos do que o radical hidróxi [30].

1.1.2 – Processo O₃/UV

Usado como agente oxidante, apontado para descontaminação de água potável e muito bem usado para tratamento de águas residuais muito contaminadas, a associação de ozônio com luz UV resulta em um método eficiente de degradação matéria orgânica [31]. Este processo tem sido freqüentemente aplicado a uma ampla faixa de compostos.

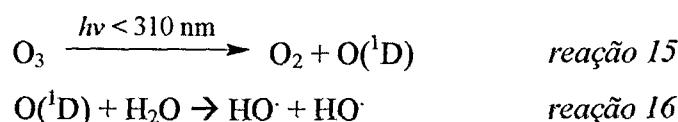
Do ponto de vista fotoquímico, o espectro de absorção do ozônio encontra-se em uma faixa mais alta, do que a faixa de absorção do H₂O₂ (254 nm), em torno de 310 nm.

Sendo assim, o efeito filtro proveniente da absorção de alguns compostos orgânicos (como por exemplo, os aromáticos) seria menos problemático.

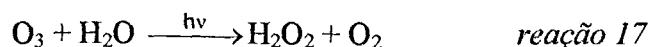
Na literatura contém muitos conflitos citando a eficiência dos métodos de oxidação, os quais podem ser vinculados com problemas de dissolver e fotolizar ozônio com alta eficiência. Procedimentos para determinação da eficiência quântica ainda precisam ser desenvolvidos [32-36].

1.1.2.1 – Fotólise do O₃

Numerosas investigações tratam da decomposição do ozônio em sistemas aquosos, sob luz induzida [32-36]. Um processo em duas etapas tem sido proposto, envolvendo a homólise do O₃ induzida por luz a subsequente produção de radicais hidróxi pela reação do O(¹D) com água, como mostrado a seguir:



Tem-se observado que a fotólise do ozônio dissolvido em água leva à produção de peróxido de hidrogênio (reação 17) [32,33,35],



Tem-se sugerido que a iniciação desse processo deve ocorrer pela reação do ozônio com HO[·] ou HO₂[·], ou por fotólise do H₂O₂. O peróxido de hidrogênio pode ser formado pela fotólise do ozônio em meio aquoso, como também na reação do ozônio com muitos compostos orgânicos insaturados [27]. Conforme descrito anteriormente, radicais hidróxi reagem com substratos orgânicos para produzir radicais orgânicos, no qual eficientemente se somam ao oxigênio molecular para gerar radicais peroxila orgânicos. Esses radicais peroxila podem ser considerados como os verdadeiros propagadores de uma cadeia de reações térmicas para oxidação dos substratos orgânicos e consumo do oxidante [27].

1.1.2.2 – Processo O₃/UV – Exemplos de aplicações

O processo O₃/UV é adequado para a oxidação e destruição de compostos orgânicos tóxicos e recalcitrantes, bactérias e vírus em água. O processo tem sido também usado no tratamento de águas e branqueamento de polpa de celulose, em indústrias de papel e celulose [37].

A decomposição do ozônio em sistemas aquosos, contendo modelos de poluentes a serem oxidados, foi anteriormente investigada. Basicamente, sistemas aquosos saturados com ozônio são irradiados com luz UV na faixa de 254 nm em um reator conveniente. A velocidade de degradação oxidativa (por exemplo, monitorada pela evolução de CO₂) é muito mais rápida comparando-a com outros métodos, onde se utilizaram separadamente luz UV ou ozônio. A eficiência do processo tem sido comprovada em escala piloto, com poluentes orgânicos tóxicos e recalcitrantes com concentrações na ordem de ppm e ppb, levando-os a limites aceitáveis ou não-detectáveis sem a geração de outros poluentes perigosos [38].

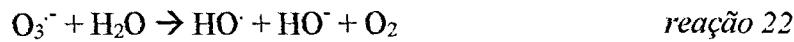
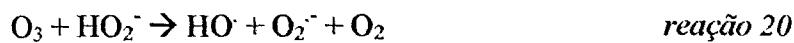
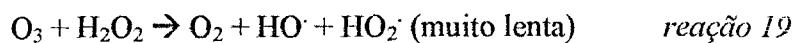
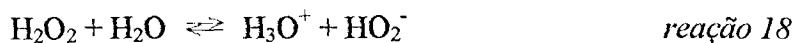
Como outros processos de geração e degradação via radicais hidróxi, o O₃/UV oxida uma ampla faixa de compostos orgânicos, incluindo os parcialmente halogenados e hidrocarbonetos insaturados e halogenados. Esse processo pode ser operado em batelada ou, em modo contínuo, sem a necessidade de monitoramento especial [38].

Técnicas e regras de segurança para produção e uso de ozônio em larga escala são conhecidas em procedimentos de esterilização aplicados em tratamentos de água para consumo público. A baixa solubilidade em água e consequentes limitações de transferência de massa representam um dos grandes problemas no desenvolvimento do processo O₃/UV [39, 40]. Tem-se recomendado e usado reatores fotoquímicos com tanques que possuem agitadores. Estes reatores obtém melhores resultados tanto na transferência de massa quanto na resolução de problemas técnicos encontrados em escala expandida [33, 41, 42].

Outro problema que pode reduzir a eficiência da remoção de contaminantes é na maioria associado às reações paralelas da oxidação de intermediários [43-46].

1.1.2.3 – Processo O₃/H₂O₂/UV

A química dos processos térmicos O₃/H₂O₂ [49-50] tem sido recentemente examinada [27] e o sistema de reações que leva à geração de radicais hidróxi pode ser resumido nas reações apresentadas a seguir,



As constantes de velocidade relativas a essas reações estão normalmente na ordem de 10⁸ a 10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ [49]. Comparadas às velocidades de degradação oxidativa observadas em reações térmicas do ozônio com poluentes orgânicos, a adição do peróxido de hidrogênio resulta em um sistema melhorado devido a uma maior produção de radicais hidróxi [51,52,53].

Reatores em escala expandida têm sido construídos para uma melhor exploração deste método [54 – 56].

1.1.3 – Processo TiO₂/UV

A degradação de poluentes orgânicos presentes em esfuentes usando dispersões de dióxido de titânio é um campo de pesquisa básica e aplicada que está crescendo rapidamente. O desenvolvimento desse processo para alcançar a completa mineralização de poluentes orgânicos tem sido amplamente testado [5, 10, 12, 13, 57, 58]. Contudo, é surpresa saber que pouco tem sido feito em escala piloto [57-59].

Muitas aplicações usando o processo TiO₂/UV tem sido investigadas [5, 10, 12, 13, 57, 60], TiO₂ [61 - 63] e TiO₂ platinizado [64-66] ambos em pó, tem demonstrado suas habilidades para decompor vários compostos orgânicos em água. Dióxido de titânio platinizado é em muitos casos, mais eficiente devido à rápida transferência de elétrons para

oxigênio molecular dissolvido [67]. Outras dispersões de semicondutores tem sido também usadas para a promoção da degradação fotocatalítica de compostos orgânicos [64, 65, 68, 69].

As técnicas de fotocatálise heterogênea podem ser utilizadas para transformar e recuperar materiais inorgânicos do meio ambiente [7, 64, 70-72]. Muitos estudos têm demonstrado que o uso do TiO_2 em suspensões aquosas e luz solar pode melhorar a eficiência de detoxificação de efluentes perigosos [58, 70, 73-79].

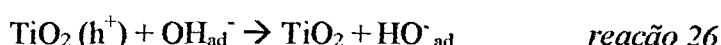
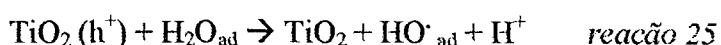
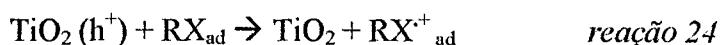
1.1.3.1 – Mecanismo de degradação oxidativa fotocatalisada por TiO_2

Para explicar o mecanismo de degradação oxidativa da matéria orgânica, fotocatalisada por semicondutores, o modelo elétron-lacuna tem comprovado ser muito útil [13, 80 - 82].

O espectro de absorção característico do TiO_2 permite sua excitação nas regiões do UV – A, UV – B e UV – C. Eletronicamente excitado, o TiO_2 exibe um forte potencial de oxidação par elétron-lacuna formado ((sendo h^+ lacuna), reação 23).

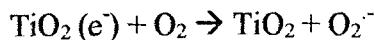


Duas reações de oxidação tem sido experimentalmente observadas: transferência de elétron proveniente de um substrato RX (reação 24) [82] adsorvido e transferência de elétron de uma molécula de solvente adsorvido (H_2O e HO^-) (reações 25 e 26) [83].



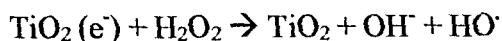
A reação 25 mostra ser de grande importância no processo de degradação oxidativa, provavelmente devido a alta concentração de moléculas de H_2O e HO^- adsorvidas na superfície do catalisador. O oxigênio molecular presente nesses processos pode ser uma

espécie aceita na reação de transferência de elétron, sendo que este último desloca-se da banda de condução do fotocatalisador para o oxigênio,



reação 27

Também pode ser mostrado que a adição de peróxido de hidrogênio [7, 12, 77, 78, 84, 85], melhora consideravelmente a velocidade de degradação, mais provavelmente via reação 28. Poluentes orgânicos adsorvidos na superfície das partículas do dióxido de titânio serão, então, oxidadas pelos radicais hidróxi.



reação 28

Estes fotoprocessos heterogêneos são dependentes do pH [71, 86-89]. Conseqüentemente a eficiência do processo de adsorção-dessorção e, portanto, a separação do par elétron-lacuna é também significantemente afetada. Recentes investigações têm mostrado que para a degradação de fenóis e nitrofenóis, a fotoreatividade aumenta em meio alcalino [87].

1.1.3.2 – A eficiência do processo TiO_2/UV

O emprego do TiO_2 no tratamento de efluentes aquosos, possui inúmeras vantagens. Em particular, podem ser citadas: a) um grande número de compostos orgânicos dissolvidos ou dispersos em água podem ser completamente mineralizados; b) a velocidade de reação é relativamente alta. O TiO_2 é disponível com preço relativamente modesto e pode ser reciclado posteriormente. Além disso, requer somente o oxigênio do ar dissolvido na água [90, 91]. Lâmpadas UV emitindo na região espectral requerida para iniciar o processo de fotocatálise são bem conhecidas e disponíveis em vários tamanhos [91]. O processo pode, entretanto, já encontrar aplicações técnicas em unidade de pequeno e médio porte para o tratamento de águas contaminadas e produção de água ultrapura para indústria farmacêutica e microeletrônica, que possui uma grande vantagem, que é atuar na região do UV – A, ou seja, um potencial uso da radiação solar [91, 92, 93].

1.1.3.3 – Problemas no desenvolvimento do processo TiO₂/UV

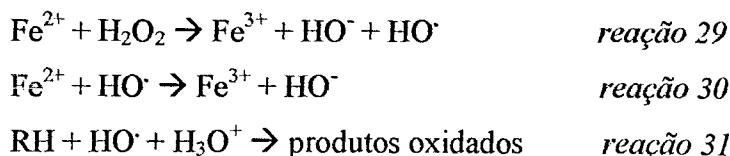
O desenvolvimento de um sistema de tratamento prático baseado na fotocatálise heterogênea não tem sido ainda realizado com sucesso, por causa dos muitos parâmetros operacionais, os quais devem ser considerados, tais como, o tipo e a geometria do fotoreator, o bom uso da energia e comprimentos de onda de radiação.

Além disso, a eficiência quântica da reação tende a ser pequena. No entanto, uma combinação de catalisadores (por exemplo, TiO₂/Pt) resulta em melhoria da performance dos processos oxidativos [94]. Uma outra alternativa é o emprego de associações entre o photocatalisador e corantes fotossensibilizadores [58,68].

1.2 – Reações de Fenton e foto – Fenton

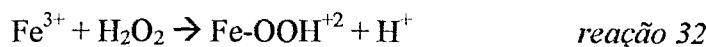
Os ensaios de Fenton no final do século XIX demonstraram que as soluções de peróxido de hidrogênio e sais de ferro eram capazes de oxidar os ácidos tartárico e málico, e outros compostos orgânicos [95]. Mais tarde, sugeriu-se que radicais hidróxi eram formados no curso da reação, sendo estes os responsáveis pelos efeitos observados [19-21, 29, 96-99]. Estes radicais podiam reagir logo por duas vias, a oxidação do Fe (II) e o ataque à matéria orgânica:

Reação Fenton [19-21, 96-100]:



Um pH inferior a três, impede a formação de Fe(OH)₃. O Fe⁺³, forma um complexo em reação com o peróxido de hidrogênio (Fe(OOH)²⁺), o qual se decompõe regenerando o Fe²⁺ com a produção de radical hidroperóxido (reação 33). O Fe⁺³ tende também a reagir

com o radical hidroperóxido, o que também resulta na regeneração de Fe^{2+} . Sendo assim, a reação é autocatalítica [18-21, 96-104]:

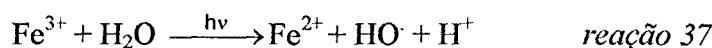


Esse processo mostra-se potencialmente útil para destruir contaminantes, já que é muito efetivo para a geração de radicais hidróxi. No entanto, um excesso de íons Fe^{2+} pode interferir na geração de mais radicais (reação 30) [35,101].

Reação foto-Fenton [96-107]:

Reações foto-Fenton podem usar fótons com comprimento de onda próximo de 400 nm ou menores. Devido à possibilidade de absorção de fótons na região do visível, então os processos foto-Fenton podem vir a ter o seu custo reduzido, pois podem ser aplicados sob radiação solar [101-109], uma fonte de energia barata e abundante. Embora as reações de Fenton sejam eficientes, essas possuem ao menos duas limitações: (1) excesso de produção de Fe^{3+} , e (2) na ausência de luz a reação do Fe^{3+} com peróxido é lenta [102,110].

Essas reações envolvem um sinergismo positivo com as reações térmicas. O Fe^{3+} por ação direta de radiação UV-A pode, na presença de água, produzir radicais hidróxi,



O Fe^{2+} resultante (reação 29) gera, por via térmica, radicais hidróxi, e o complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$,

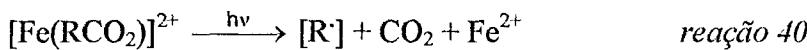


Esse complexo, sob ação de radiação UV-A, gera mais radicais hidróxi e regenera o íon Fe^{2+} [18,111,112],



O complexo Fe(OH)^{2+} é uma das espécies dominantes em solução na faixa de pH 2,6-3,0 [18, 111, 112], e absorve em uma região próxima a 450 nm [113].

Outra importante via de regeneração do Fe^{2+} via redução do Fe^{3+} é a fotodegradação dos complexos formados entre o Fe^{3+} e matéria orgânica, em particular envolvendo grupos hidroxílicos ou carboxílicos [112, 114]. O coeficiente de absorção molar de tais complexos e o rendimento quântico das reações de fotólise são sempre maiores do que os valores correspondentes para a excitação e fotólise de complexos de Fe^{3+} [112]. Este processo de fotoredução intramolecular ocorre por transferência de carga ligante-metal (LMCT) [113, 114],



Estes complexos absorvem na região em torno de 500 nm [113].

Outras espécies contendo ferro em outros estados de oxidação podem ser formadas no processo. No entanto, poucas investigações tem sido feitas a respeito de sua importância nas reações de Fenton [105,106].

A velocidade e o grau de mineralização são, em geral, independentes do estado de oxidação inicial do ferro. No entanto, a eficiência e a velocidade inicial da mineralização são maiores quando se parte do Fe^{2+} ; como contrapartida, os sais de Fe^{3+} acabam por produzir durante a reação, como visto anteriormente, uma concentração estacionária de Fe^{2+} . O pH nas reações foto – Fenton devem estar por volta de 2,8 [26, 106] para permitir que o Fe^{3+} possa formar o complexo com HO^{\cdot} (reação 39), e assim posteriormente formar mais radicais hidróxi. Valores elevados de pH implicam na precipitação de Fe(OH)_3 , um processo que prejudica o processo global [26,109].

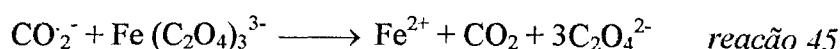
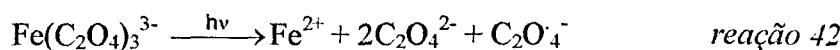
As vantagens desses processos são várias: O Fe^{2+} é abundante e não tóxico, e o peróxido de hidrogênio é fácil de manejar. Ademais, não existem limitações de transferência de massa por se tratar de um sistema homogêneo. O desenho dos reatores para a aplicação tecnológica tende a ser bastante facilitado [9, 116, 117]. A necessidade de adição contínua de H_2O_2 e controle do pH do meio reacional, podem ser equacionadas facilmente.

Os processos Fenton e foto-Fenton dão resultados efetivos na degradação de compostos alifáticos e aromáticos clorados, formaldeído, nitroaromáticos, compostos azo, fenóis, octacloro-p-dioxina, dentre outros. São muito poucos os compostos que não podem ser atacados pelo processo, entre eles a acetona, o ácido acético, o ácido oxálico e as parafinas. Estes processos também são aplicados na redução de DQO de águas municipais, subterrâneas e lixiviados. É útil para pré-tratamento de compostos bio-recalcitrantes [101-107]. O tratamento oxidativo faz diminuir apreciavelmente a carga orgânica original, aumentando a biodegradabilidade. Muitos pesquisadores têm confirmado que o processo foto-Fenton é um processo promissor para o tratamento de efluentes [9, 101-107].

1.2.1 – Sistema fotoquímico utilizando ferrioxalato e H_2O_2

A fotossensibilidade de complexos carboxilatos de Fe^{3+} já é conhecida há muitos anos [108]. Policarboxilatos (oxalato, malonato e citrato) formam complexos com Fe^{3+} que sofrem rápida reação fotoquímica sob irradiação solar, gerando Fe^{2+} [120-123].

As principais reações deste sistema são descritas a seguir:



Entre estes carboxilatos de Fe^{3+} , o trioxalato (ferrioxalato) tem sido amplamente utilizado como actinômetro químico [124].

Policarboxilatos de ferro absorvem radiação em uma ampla faixa do espectro UV/Vis, de 250 a 580 nm, gerando íons Fe^{2+} , os quais na presença de H_2O_2 desencadeiam as reações de Fenton [125]. Esta característica espectral dos policarboxilatos é muito interessante no caso de utilização da luz solar, pois a radiação visível compreende a maior parte do espectro solar. O processo foto-Fenton utilizando ferrioxalato e luz solar, é entre 25 a 45 vezes mais eficiente, na degradação de poluentes orgânicos, que processos empregando $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ou $TiO_2/H_2O_2/UV$ [108,109,126,127].

Os principais parâmetros (pH, concentração de H_2O_2 e de ferrioxalato) que influenciam na eficiência da fotodegradação de compostos organoclorados por processo foto-Fenton, mediado por ferrioxalato, foram recentemente avaliados, observando-se que existe uma faixa estreita de pH 2,5 a 2,8 em que a eficiência da reação é ótima [128].

Várias tentativas têm sido feitas para aplicar o ferrioxalato como método fotoquímico no tratamento de águas poluídas, usando luz solar ou artificial [109]. A adição de ferrioxalato na solução contendo peróxido pode aumentar显著mente a atividade do sistema fotoquímico [130].

1.3 – Cinética química

1.3.1 – Ordem de reação [131-133]

As leis de velocidade têm grande importância prática, já que tendem a ser expressões concisas sobre o desenvolvimento da reação, e podem ser aplicadas no sentido de viabilizar um melhor rendimento e reações sob condições otimizadas. Também permitem esclarecer o mecanismo sob o qual se processa uma reação.

Em escala molecular o curso de uma reação tende a ser complexo e, por isso, uma lei empírica de velocidade é bastante válida, pois sugerirá o caminho preferencial através do qual a reação se processará.

Em muitas circunstâncias, a velocidade de uma reação, representada em termos do decréscimo de concentração de um reagente hipotético A, $-d[A]/dt$, depende do produto das concentrações de todos os reagentes envolvidos,

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^a[B]^b \dots [n]^n. \quad eq. 1$$

A ordem de uma reação é definida como a soma dos expoentes dos termos de concentração que aparecem na lei de velocidade (O.R. = a + b + ... + n).

1.3.1.1 – Reação de 1º ordem [131]

Seja a reação $A \rightarrow B$, em que a concentração inicial de A é a mol/L. Então, considerando-se que esta reação é de primeira ordem, pode-se escrever,

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_1[A]^1 \quad eq. 2$$

A lei de velocidade integrada para esse tipo de reação, pode ser obtida isolando-se o termo $-d[A]/[A]$ e integrando ambos os lados da equação,

$$\frac{-d[A]}{[A]} = k_1 dt \rightarrow \int_{A_0}^A \frac{dA}{A} = -k \int_0^t dt \rightarrow \ln([A] - [A_0]) = -kt \quad eq. 3$$

Dai, tem-se 19],

$$\ln [A] = \ln [A_0] - kt \quad eq. 4$$

$$[A] = [A_0]e^{-kt} \quad eq. 5$$

1.3.1.2 – Reação de 2º ordem [131, 132]

Seja uma reação de segunda ordem, escrita segundo a equação química $2A \rightarrow B$, A equação diferencial que rege o consumo de A é,

$$\frac{-[dA]}{dt} = k_1[A]^2 \quad eq. 6$$

esta reação pode ser integrada da seguinte forma:

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt \rightarrow \int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \rightarrow \int_{A_0}^A [A]^{-2} d[A] = -k \int_0^t dt \quad eq. 7$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt \quad eq. 8$$

A qual pode ser generalizada, considerando-se dois reagentes diferentes, A e B,

$$\ln\left(\frac{[B]/[B_0]}{[A]/[A_0]}\right) = ([B_0] - [A]_0)kt \quad eq. 9$$

1.3.1.3 – Reação de pseudo-1^a ordem [131,132]

No caso em que meio reacional dois reagentes resultam em produtos, A + B \rightarrow Produtos, sendo que um dos reagentes está em grande excesso com relação ao outro, de forma que a sua concentração não varie durante o monitoramento da reação, temos o caso de uma reação que pode ser tratada como se fosse de 1^a ordem.

A lei de velocidade pode ser escrita como,

$$\frac{-d[B]}{dt} = k[A][B] \quad eq. 10$$

Emegendo o composto A como sendo o que está em grande excesso, é possível, assim, a incorporação da concentração de A à constante de velocidade. Assim, por aproximação, $k[A][B] = k_{ap}[B]$. Daí, a lei de velocidade pode ser reescrita como,

$$\frac{-d[B]}{dt} = k_{ap}[B] \quad eq. 11$$

1.3.2 – Catálise [133]

Os catalisadores aumentam a velocidade das reações de maneira a proporcionar um novo e mais rápido caminho, por meio do qual a reação pode ocorrer. Tais caminhos podem ser “construídos” de várias maneiras diferentes. Podem, por exemplo, permitir que uma reação se processe por meio de um novo mecanismo ou caminho de reação, substituindo um processo termolecular lento por três reações bimoleculares rápidas.

Os catalisadores podem também atuar modificando a estrutura eletrônica dos reagentes. As reações com catalisadores em uma única fase são denominadas catálise homogênea. Interfaces ou superfícies, também, podem aumentar a velocidade das reações. Estas são denominadas catálise heterogênea. Um dos exemplos mais expressivos de catálise heterogênea é a reação de hidrogenação de compostos orgânicos insaturados.

Como exemplo de catálise homogênea, pode-se citar as reações de Fenton. Do mesmo modo, como exemplo de catálise heterogênea, as reações baseadas no emprego de TiO_2 e luz.

1.3.3 – Efeito da temperatura sobre a cinética de uma reação química [132, 134]

Na maioria dos casos, a velocidade observada de uma reação química aumenta proporcionalmente com a temperatura, embora a extensão deste aumento varie muito de reação para reação. Em termos de equação de velocidade, a causa da variação da velocidade da reação com a temperatura reside no fato de a constante de velocidade, k , ser dependente da temperatura. Essa relação foi descoberta independentemente por van't Hoff e por Arrhenius. Este último, realizou um estudo extensivo de sua aplicação para muitas reações. A relação conhecida como equação de Arrhenius, é,

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad eq. 12$$

onde A é o fator de freqüência (uma medida da probabilidade de “encontros efetivos”) [132], E_a a energia de ativação, R a constante dos gases (uma constante “universal” clássica) e T a temperatura do meio reacional. Embora limitada, a equação de Arrhenius é útil, já que procura expressar a relação existente entre a temperatura, e a constante de velocidade. A proposta de Arrhenius, associada a diferentes teorias cinéticas, pode fornecer informações úteis acerca dos processos que ocorrem durante uma reação química. Umas de suas aplicações mais comuns reside na determinação da energia de ativação de uma reação, partindo-se de dados cinéticos experimentais a diferentes temperaturas [134],

$$\ln k = \ln A - Ea/RT \quad eq. 13$$

A energia de ativação é a energia cinética mínima necessária para que reagentes se transformem em produtos. Com ajustes, fornecidos pelas teorias cinéticas, é possível uma estimativa segura da energia de ativação de uma dada reação, sobretudo se se trata de uma reação elementar.

1.4 – Coletores solares para detoxificação de água

Os processos fotoquímicos solares se baseiam na captação de fôtons na região do ultravioleta próximo (300 a 400 nm) ou do visível, capazes de promover reações fotoquímicas a partir da excitação eletrônica de catalisadores, ou pela fotólise direta dos substratos a serem degradados. Luz solar com comprimentos de onda superiores a 600 nm não são normalmente muito úteis para a fotólise direta dos substratos, ou mesmo para ativar a quase totalidade dos foto-catalisadores conhecidos. No entanto, boa parte da radiação fornecida pelo sol possui comprimento de onda superior a 600 nm. O eficaz aproveitamento dessa radiação pode implicar no aumento da eficiência dos processos de degradação baseados no aproveitamento da radiação solar. Um exemplo disso, é o aproveitamento do ferrioxalato de potássio como catalisador nas reações de Fenton fotoquímicas. A associação

de catalisadores heterogêneos com fotossensibilizadores é uma outra alternativa bastante viável [12,58].

Os reatores fotoquímicos solares possuem ‘design’ bastante similar ao dos coletores solares [135]. Esses últimos usados exclusivamente para aquecimento de água e outros fluidos.

A seguir, são descritos diferentes tipos de reatores fotoquímicos solares, baseados na tecnologia desenvolvida para os coletores solares.

1.4.1 –Reatores parabólicos em forma de calha (PTC – Parabolic Trough Collectors)

Os primeiros fotoreatores solares para aplicações fotoquímicas se basearam no ‘design’ de coletores tipo PTC, de foco linear. A razão para tal é que a tecnologia do PTC já estava relativamente desenvolvida, e equipamentos existentes poderiam ser facilmente modificados para aplicação em processos fotoquímicos [135]. O primeiro reator produzido em escala expandida foi um coletor solar térmico com formato parabólico de cocho, no qual a combinação absorvente de calor/tubo de vidro foi substituída por um tubo de vidro Pyrex simples, através do qual o efluente aquoso podia circular [136,137]. A primeira planta fotoquímica solar em escala expandida, para detoxificação da água, na Europa, foi desenvolvida pelo CIEMAT – Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Espanha), PSA – Plataforma Solar de Almeria [138]. Esta, usava 12 reatores PTC de dois eixos, cada um consistindo de uma pequena torre e uma plataforma, suportando quatro módulos de superfícies refletoras com seus respectivos tubos. Essa plataforma possui dois motores controlados por um sistema de ajuste de dois eixos (azimutal e elevação) (Figura 1). Assim, o plano de abertura do coletor pode ficar sempre perpendicular ao raios solares, os quais são refletidos pela parábola aos tubos reatores (a radiação solar que incide na superfície será refletida com uma concentração $\approx 10X$ maior), por onde circula o efluente a ser tratado,

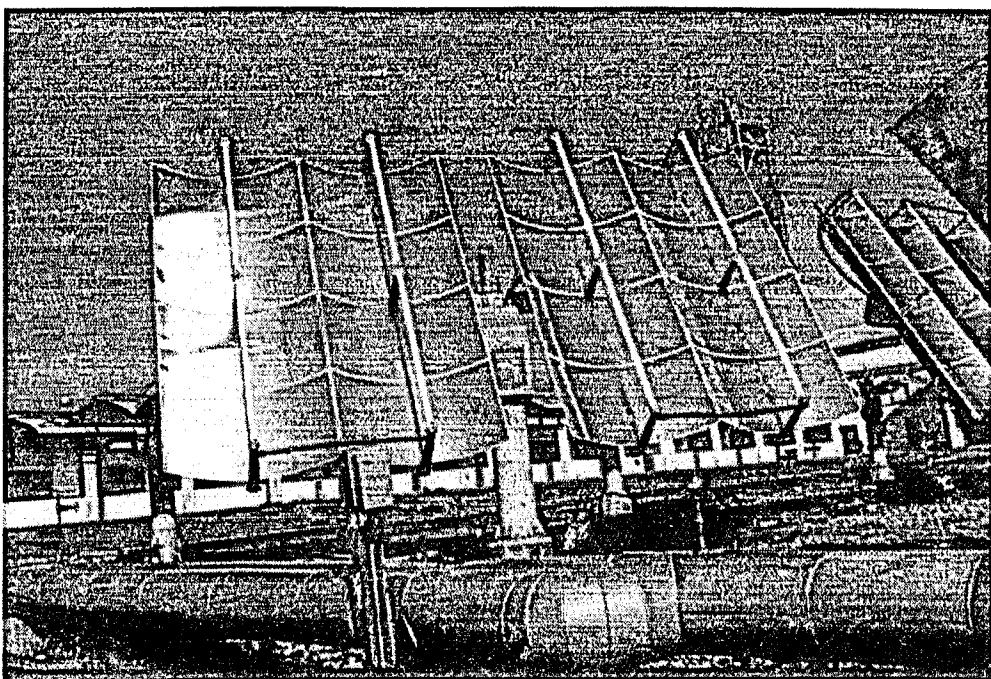


Figura 1 – Reator PTC, “tipo heliomax”, instalado na PSA – Plataforma Solar de Almeria [139].

A eficiência ótica típica total obtida neste reator é por volta de 50 % [140]. Os PTC fazem uso eficiente da radiação solar direta e, como vantagem adicional, a energia térmica coletada da radiação concentrada pode simultaneamente ser usada para outras aplicações. As principais desvantagens dos PTC são [139]:

- O uso apenas de radiação direta;
- Alto custo;
- Baixa eficiência ótica e quântica (ao menos para aplicações envolvendo fotocatálise heterogênea).

1.4.2 – Reatores não concentradores

Esses reatores, também conhecidos por “one-sun” são, em princípio, mais baratos do que os PTC, uma vez que eles não têm partes móveis e nem sistemas de ajuste solar. Eles não concentram radiação, de forma que a eficiência não é reduzida por fatores associados com a concentração e o ajuste solar. Além disso, os custos de produção são mais

baratos, porque seus componentes são mais simples, o que também significa uma manutenção fácil e baixo custo. Outro ponto favorável são as estruturas de suporte de coletores não concentrantes, o que facilita sua instalação, visto que a superfície requerida para sua instalação é menor, pois sendo estáticos, eles não projetam sombras sobre os outros [135].

Um esforço extensivo no ‘design’ de reatores sem sistema de ajuste, resultou nos diferentes reatores solares não concentradores citados a seguir,

- **Filme laminar (Free-Falling Film):** O líquido a ser tratado flui através de um plano inclinado contendo o catalisador fixado à superfície. Este plano está de frente para a luz solar e é aberto para a atmosfera [139,141,142] (Figura 2);
- **Prato plano pressurizado (Pressurized Flat Plate):** Consiste de dois discos entre os quais o líquido circula [143];
- **Tanques solares:** tanques reatores pequenos e rasos [144].

A figura a seguir apresenta um coletor one – concentrating, tipo filme laminar,

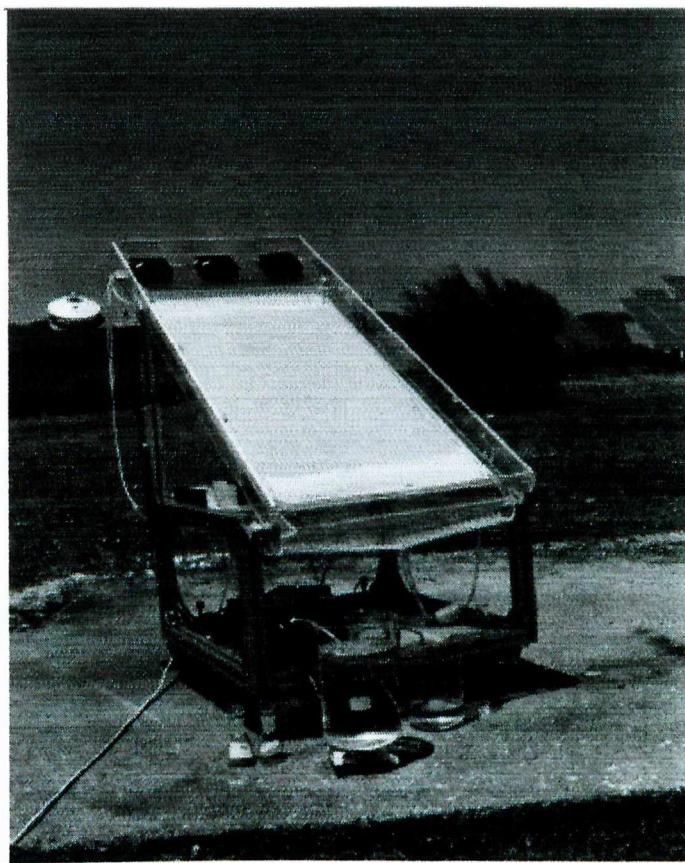


Figura 2 – Esquema de coletor non – concentrating tipo “filme laminar” [139].

Embora esses reatores sejam simples, o seu ‘design’ para grandes escalas não é trivial, uma vez que eles devem ser resistentes às variáveis ambientais, quimicamente inertes e permitir a passagem de luz UV. Em adição, o fluxo em sistemas não concentradores é geralmente laminar, tendendo por isso a apresentar problemas de transferência de massa e vaporização de reagentes [135].

1.4.3 – Reator tipo Concentrador Parabólico Composto (CPC - Compound Parabolic Concentrator)

Os reatores CPC podem ser encarados como uma combinação de reator PTC e um sistema não concentrador. Entre os reatores solares atualmente disponíveis, eles são a melhor escolha [145]. Os CPC são coletores estáticos com uma superfície refletora involuta ao redor de um tubo reator cilíndrico. Eles são conhecidos por produzir a melhor ótica para

sistemas de baixa concentração e podem ser desenhados com uma taxa de concentração de radiação solar próxima à unidade[59].

A figura a seguir, apresenta uma planta de tratamento de efluentes utilizando reator CPC,

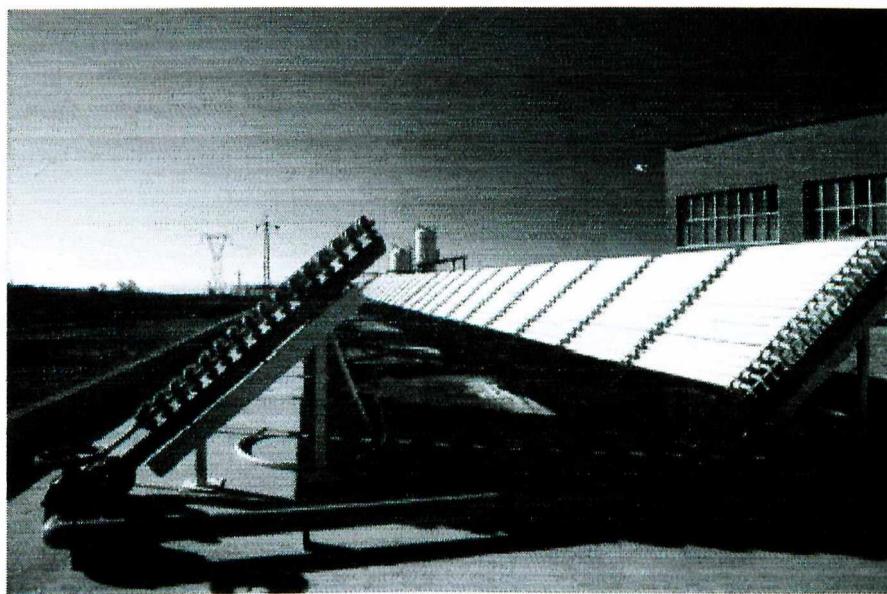


Figura 3 – Vista parcial de uma planta de tratamento de efluentes, baseada em reatores CPC [135].

A vantagem do sistema CPC solar está em sua simplicidade intrínseca, a qual está também relacionada ao custo benefício, a facilidade de uso e ao baixo requerimento de investimento de capital. O ‘design’ da superfície refletora de um reator CPC possibilita que praticamente toda a radiação incidente esteja disponível, o que o torna bastante eficiente em aplicações fotoquímicas e fotocatalíticas baseadas no emprego de radiação solar [142-145].

2 – OBJETIVOS

Neste trabalho, pretendeu-se,

- Estudar os principais parâmetros que regem a degradação de um efluente industrial usando as reações de Fenton térmica e fotoquímica;
- Verificar, em testes com reatores solares tipo CPC, em escala reduzida e expandida, o potencial de aplicação dessa tecnologia na degradação da matéria orgânica de um efluente industrial, empregando reações de Fenton induzidas por ação de radiação solar.
- Avaliar qualitativamente a mineralização da matéria orgânica presente em efluente industrial, após sua fotólise, com o auxílio de um HPLC (cromatografia líquida de alta definição);

3 – Parte Experimental

3.1 – Reagentes e soluções

A tabela a seguir sumariza os reagentes empregados neste trabalho,

Tabela 2 – Reagentes utilizados

| <i>Reagente</i> | <i>Grau Analítico</i> | <i>Título</i> | <i>Procedência</i> |
|--------------------------------|-----------------------|---------------|--------------------|
| Ácido sulfúrico | P.A. | 96,00% | VETEC |
| Dicromato de potássio | P.A. | 99,00% | SYNTH |
| Hidróxido de sódio | P.A. | 97,00% | SYNTH |
| Peróxido de hidrogênio | P.A. | 30,00% | VETEC |
| Sulfato ferroso heptahidratado | P.A. | 99,00% | VETEC |
| Sulfato férrico | P.A. | 22,00% | REAGEN |
| Sulfato de mercúrio | P.A. | 98,00% | VETEC |
| Sulfato de prata | P.A. | 99,98% | VETEC |
| Ftalato ácido de potássio | P.A. | 98,00% | VETEC |

Todas as soluções utilizadas foram preparadas empregando-se água fornecida por um purificador de água ELIX – 5, marca MILLIPORE.

3.2 – Amostras de efluentes

O efluente em estudo foi gentilmente cedido pela Indústria SATIPEL S/A, localizada em Uberaba – MG, cujo ramo de atividade é a produção de aglomerados de madeira para fabricação de móveis residenciais e para escritórios. Este efluente é não-

biodegradável e tóxico, por isso a necessidade de efetuar testes utilizando processos oxidativos avançados, usando a degradação da matéria orgânica nele presente.

As amostras foram coletadas de dois tanques diferentes. No primeiro, coletou-se uma amostra de esfluente rico em formaldeído, enquanto que no segundo coletou-se uma amostra constituída por uma mistura de resinas uréia-formol e resina melamina-formol, além de conter extractos de madeira e resquícios de lignina. As amostras, de pH em torno de 4, foram acondicionadas em recipientes plásticos de 50 L, e transportadas para o Laboratório de Fotoquímica onde, após filtração para remoção dos sólidos em suspensão, foram misturadas a uma proporção 1:1 e acidificadas com solução aquosa de ácido sulfúrico, até que o seu pH atingisse 3. Esse procedimento foi necessário a fim de prolongar o tempo de estocagem.

3.3 - Instrumentação

3.3.1 – Análise das amostras

Para as medidas de demanda química de oxigênio (DQO), as amostras foram digeridas em ampolas contendo o reativo adequado (HACH), utilizando-se de um digestor da HACH COD REACTOR. Um espectrofotômetro HACH DR 4000-U contendo programa para análise de DQO foi empregado. Nas varreduras espectrofotométricas, um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV – 2501PC foi empregado.

As medidas de pH e temperatura foram realizadas utilizando-se de, respectivamente, um pHmetro digital CHECKER e um termômetro digital MULTI.

3.3.2 – Análise cromatográfica

Amostras fotolisadas foram analisadas por cromatografia líquida empregando-se um HPLC, modelo SPD-10A, UV Detector, com o intuito de monitorar a mineralização, formação e consumo dos fragmentos decorrentes da degradação da matéria orgânica. A coluna utilizada foi uma C18 de fase reversa. Foi utilizada eluição isocrática, empregando-se como fase móvel água ultrapura. O fluxo do eluente foi 0,8 mL/min e o comprimento de

onda utilizado foi de 240 nm, definido por varredura prévia de amostra do efluente em espectrofotômetro.

3.4 – Sistemas de reatores

3.4.1 - Reator fotoquímico, em escala de laboratório

O sistema fotoquímico para fotólise contínua, em escala de laboratório, consiste num um reator de vidro Pyrex com interior oco, onde é introduzida uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W (HPL – N), conforme esquematizado na Figura 4. O sistema apresenta uma vazão de 1345 ml/min. O reservatório (a) possui capacidade para armazenar até 4L de efluente. O efluente circula continuamente pelo sistema, de modo que esteja exposto o máximo possível à luz ultravioleta, o qual, após resfriado (e), retorna ao reservatório (a).

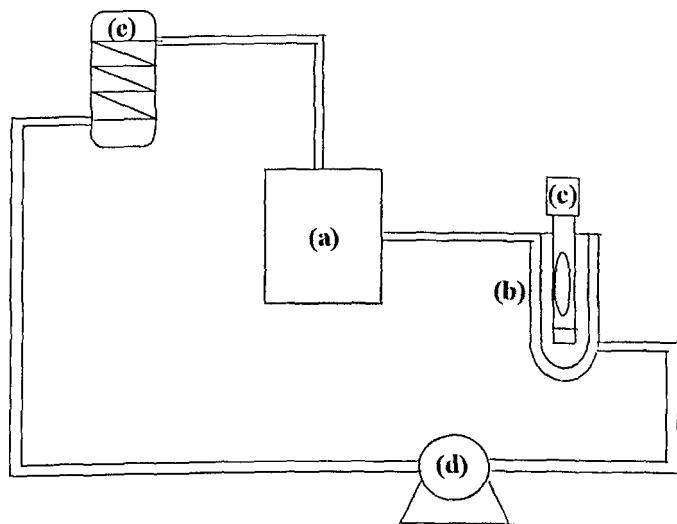


Figura 4 – Esquema de funcionamento do reator fotocatalítico utilizado em escala de laboratório: reservatório (a), reator de jaqueta (b), lâmpada (c), bomba (d) e trocador de calor (e).

3.4.2 – Reator CPC em escala expandida

O reator CPC (Compound Parabolic Concentrator) (Figuras 5 a 7) trabalha em regime similar ao do reator fotoquímico (Ítem 3.4.1). No entanto, a fonte de radiação é o sol ao invés da lâmpada de mercúrio.

A estrutura do reator foi montada utilizando-se ferro chato na forma de cantoneira, ambos de 3,18 cm de largura, e 0,25 cm de espessura [58]. A base para a superfície refletora foi montada com uma inclinação de 19°, referente à latitude da cidade de Uberlândia. A superfície refletora foi preparada empregando-se chapas de alumínio anodizado de 0,8 mm, 1,25 m de comprimento, e 0,11 m de largura, as quais foram curvadas segundo um molde construído em madeira para essa finalidade. As involutas foram fixadas sobre a estrutura metálica, empregando-se rebites. Sobre essas, foram fixados os tubos de borosilicato (Figuras 9 e 10). Os tubos de vidro, de 32 mm de diâmetro externo, 29,2 mm de diâmetro interno, e 1,50 m de comprimento, foram conectados em série (Figura 5).

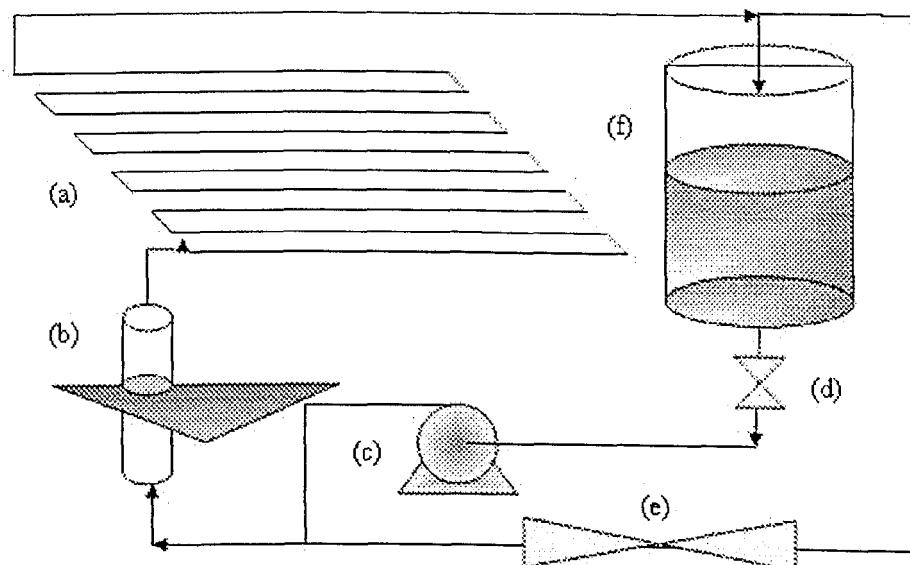


Figura 5 – Esquema de um reator CPC: Tubos de vidro dispostos em série (a), Rotâmetro (medidor de vazão) (b), Bomba centrífuga (c), Sistema by-pass (d), registro de gaveta (e); Reservatório (f) [58].

O reator possui superfície coletora igual a $1,62 \text{ m}^2$, e volume efetivo de reação de 10 L. É dotado de um reservatório para acondicionamento do efluente a ser tratado, com capacidade máxima de 120 L, e volume total de operação de 140 L. Uma bomba centrifuga de 0,50 CV, com rotor e carcaça construídos em material inerte, permite a circulação do efluente, com vazão máxima de $2 \text{ m}^3/\text{h}$.

As figuras a seguir apresentam o reator em operação (Figura 6) e detalhes da superfície coletora (Figura 7).

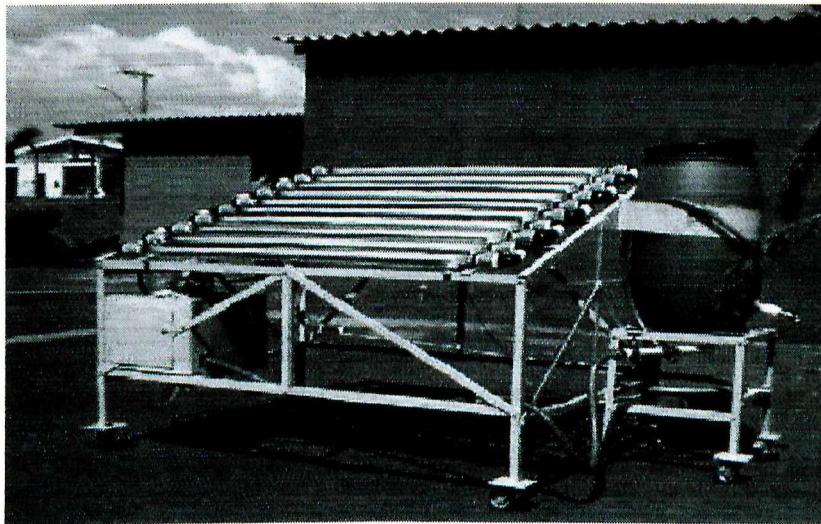


Figura 6 - Reator CPC em operação nas dependências do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.



Figura 7 - Detalhe da superfície refletora.

As medidas de Irradiância e Dose de radiação UV-A fornecida pelo sol foram feitas com o auxílio de um radiômetro Solar Light CO., acoplado com detector de UV – A modelo PMA 2100.

3.5 – Procedimentos

3.5.1 – Ensaios de degradação da matéria orgânica utilizando o sistema com lâmpadas UV

Os testes feitos no sentido de estabelecer os parâmetros para os ensaios em média escala (50L), envolveram o estudo do efeito do pH, da temperatura, concentração de peróxido de hidrogênio e de Fe^{2+} . Previamente, ensaios foram feitos com as seguintes proporções de reativos,

- 10 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 8 mL/L de H_2O_2 30%;
- 100 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 8 mL/L de H_2O_2 30%;
- 100 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 12 mL/L de H_2O_2 30%.

A $pH 3,0 \pm 1$ e à temperatura de 313 K. Em todos os experimentos com esse tipo de reator trabalhou-se com aliquotas de 2 L da mistura de efluentes.

As amostras de efluente foram diluídas com água na proporção de 1:1, em um total de 2 L. O monitoramento da degradação foi feito por medidas de DQO. Todos os ensaios foram feitos ao menos em triplicata.

3.5.1.1 – Influência do pH

Para verificar a melhor condição de pH para a degradação do efluente, foram feitos ensaios de degradação a diferentes pH. Para todos os experimentos foram usadas as seguintes condições: 50 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ($Fe^{+2} = 10,03$ mg/L), 6 mL/L de H_2O_2 30% e um tempo máximo de fotólise de 2 horas, e temperatura controlada (320 K).

3.5.1.2 – Influência da temperatura

A fim de avaliar a influência da temperatura sobre a reação fotocatalítica, foram feitos ensaios a diferentes temperaturas, em uma faixa entre 320 e 355 K. Foi possível, com os dados coletados, estimar a energia de ativação aparente para a reação.

As condições experimentais em todos os testes foram as seguintes: 50 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 6 mL/L de H_2O_2 30% e $\text{pH} = 3,0 \pm 0,1$.

3.5.1.3 – Influência da concentração de sulfato de ferro (II)

O efeito da concentração do sulfato de ferro (II) sobre a eficiência da degradação da matéria orgânica presente no efluente foi avaliado, nas seguintes condições experimentais: 320 K (± 2 K), 6 mL/L de H_2O_2 30% e $\text{pH} = 3,0 \pm 0,1$. As concentrações de FeSO_4 foram variadas entre 10 e 100 mg/L.

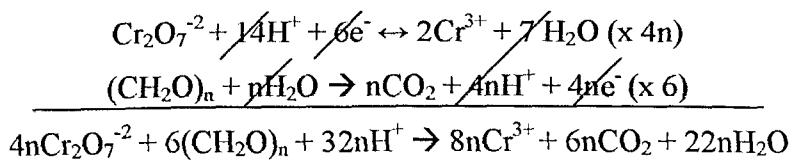
3.5.1.4 – Influência do peróxido de hidrogênio

Avaliou-se a influência do volume de peróxido de hidrogênio 30% sobre a performance da reação, empregando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, através da adição de diferentes alíquotas de solução a 30%, na faixa de 2 a 6 mL/L. As demais condições experimentais foram: 50 mgL⁻¹ de FeSO_4 , 320 K (± 2 K) e $\text{pH} = 3,0 \pm 0,1$.

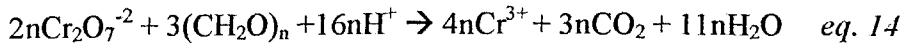
3.5.2 – Preparo, digestão das amostras e determinação do índice de Demanda Química de Oxigênio (DQO) [146]

O princípio do método de determinação de DQO pode ser explicado como a seguir:

O $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (proveniente do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) irá oxidar toda a matéria orgânica presente na amostra, representada por $(\text{CH}_2\text{O})_n$.



ou



Assim, o Cr^{3+} formado (forma reduzida), é medido a $\lambda = 620$ nm utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis. Quanto maior a absorvância, maior a concentração de Cr^{3+} no meio, e consequentemente, maior a concentração de matéria orgânica presente na amostra.

Como a quantidade de matéria orgânica está diretamente relacionada ao índice de DQO, pode-se construir uma curva de calibração a partir das medidas de absorvância obtidas das soluções padrão com índices de DQO definidos, após serem digeridas.

Para se preparar os reagentes necessários para a digestão da matéria orgânica presente nas amostras de efluente, utilizou-se o procedimento recomendado pela HACH [146]. A solução de sulfato de prata foi preparada dissolvendo-se 6,66 g do reagente em 1000 mL de H_2SO_4 concentrado. A solução de dicromato de potássio foi preparada dissolvendo-se 9,80 g do sal anidro em água ultrapura, e completando-se o volume para 100 mL.

Em tubos de digestão limpos e secos, adicionou-se na ordem, 40 mg de sulfato de mercúrio, 2,5 mL da solução contendo ácido sulfúrico e sulfato de prata, 0,3 mL de água ultrapura e 0,5 mL da solução de dicromato de potássio. O sulfato de mercúrio é utilizado para complexar o cloreto presente em solução, e consequentemente eliminar a interferência por ele causada nas medidas. O sulfato de prata é utilizado como catalisador da reação juntamente ao ácido sulfúrico.

Para as medidas de DQO, o método HACH [146] sugere que sejam utilizados 2 mL de amostra com índice de DQO na faixa de 150 a 1500 ppm. No entanto, é possível o emprego de volumes menores da amostra se a DQO inicial do efluente exceder 1500 ppm. No caso de amostras com índice de DQO elevados, foram utilizadas alíquotas de 0,50 ou 1,00 mL de amostra por tubo, cujo volume foi completado para 2 mL com água ultrapura.

Com a adição das amostras, os tubo de digestão foram agitados, visando a homogenização do meio reacional. Os tubos foram então colocados no digestor, já pré-aquecido a uma temperatura de 150 °C. O tempo de digestão foi de 2 h. Terminada a digestão, esperou-se ao menos 20 min para a retirada dos tubos, evitando assim o risco de choque térmico. Os tubos foram, então, novamente agitados para se certificar que a solução estará homogênea quando for feita a leitura. Após essa homogenização, esperou-se cerca de 3h para efetuar as medidas, tempo suficiente para que o sulfato de mercúrio remanescente decante. Com isso, evitou-se problemas de espalhamento nas medidas de absorvância.

Para efetuar medidas de DQO sem o uso do espectrofotômetro HACH (que possui suporte específico para sustentar os tubos), após a digestão das amostras, foram coletadas alíquotas em torno de 2 mL de cada tubo com o auxílio de pipetas de Pasteur, as quais foram transferidas para uma cubeta de quartzo de caminho óptico 1 cm. Mediu-se a absorvância das soluções a 620 nm, e, com o auxílio de uma curva de calibração, estimou-se a DQO.

O desvio para as medidas de DQO foi estimado como estando em torno de 10%.

3.5.3 – Curva de calibração para medidas de DQO

O padrão sugerido pelo manual da HACH [146] para a obtenção de uma curva de calibração, é o ftalato ácido de potássio. Este, foi dissolvido (0,425 g) em 50 mL de água ultrapura. Alíquotas de 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10 e 12 ml desta solução foram coletadas e diluídas em balões volumétricos de 50 mL, para obter soluções com DQO de 200, 400, 500, 600, 800, 900, 1000 e 1200 mg/L. Alíquotas de 2 mL de cada um desses padrões são transferidas para os tubos contendo o reativo para DQO, homogenizadas, digeridas por 2h, e, após termostatização, suas absorvâncias são lidas no espectrofotômetro.

A curva de calibração obtida está apresentada na Figura 8 a seguir.

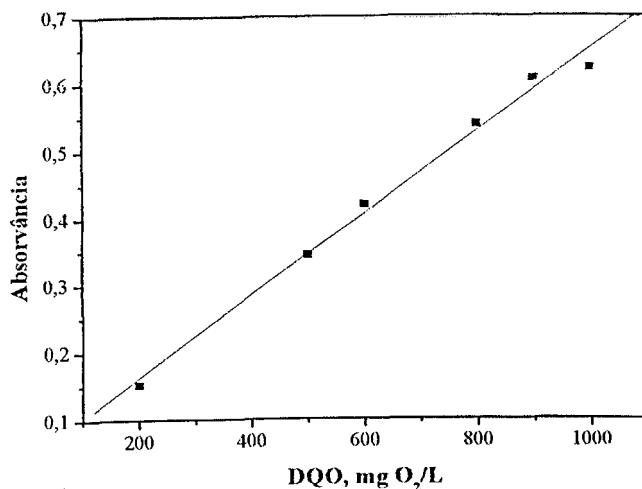


Figura 8 – Curva de calibração para determinação de índice de DQO. Curva de $Abs = 0,0041 + 6,09 \times 10^{-4}$ DQO e o $r^2 = 0,99528$.

3.5.4 – Medidas de concentração de peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada no decorrer da fotólise da matéria orgânica. A cada aliquota de esfluente coletada, utilizou-se uma fita indicadora quantitativa (Peroxid – Test, Merckoquant), específica para estimar a concentração de peróxido. Foram empregadas fitas indicadoras na faixa de 0 a 100 mg/L e de 100 a 1000 mg/L. As fitas são inergidas nas amostras e fornecem, após cerca de 15 s, resultado visual muito similar às fitas para quantificação de pH.

3.5.5 – Ensaios de fotólise utilizando reator PTC (escala reduzida)

O reator PTC empregado possui capacidade máxima de operação, em regime de batelada, de 20 litros. Trabalhou-se nesses experimentos com um volume de 5 L, constituído por uma mistura de 1 L do esfluente e 4 L de água.

Logo após a mistura, foram adicionados o $FeSO_4$ e o H_2O_2 , e o pH foi recorrigido para 3. A proporção desses reagentes foi definida com base no volume total, ou seja, 5 L. As condições de trabalho constam da Tabela 3.

Tabela 3 – Quantidade de reagentes empregados por litro de efluente fotolizado.

| Experimento | FeSO ₄ , mg/L | Fe ⁺² , mg/L | H ₂ O ₂ , mL |
|-------------|--------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| 1º | 10 | 3,67 | 8 |
| 2º | 10 | 3,67 | 8 |

No primeiro experimento, o H₂O₂ foi totalmente adicionado no inicio, enquanto que no segundo, foi adicionado em duas aliquotas: 4 mL no inicio, e 4 mL após 90 min.

3.5.6 – Ensaios de fotólise utilizando o reator CPC (Compound Parabolic Concentrator)

Os testes foram feitos após diluição de 25 L da mistura filtrada do efluente em 25 L de água. A diluição se fez necessária devido à dificuldade de estocar grandes volumes de efluente no laboratório, em virtude do pequeno espaço disponível para tal. Outro detalhe importante foi a dependência da data da coleta das amostras pelos responsáveis do setor ambiental da Indústria Satipel S.A., e a dependência da reserva de um veículo para o transporte até a cidade de Uberaba, onde se localiza a indústria, coleta, e retorno à cidade de Uberlândia. A diluição do efluente reduziu, assim, o número de visitas.

O pH da amostra de efluente foi ajustado para 2,8±0,2.

No decorrer da fotólise foram coletadas amostras em intervalos de 1 h, para uma posterior análise de DQO e HPLC. Em relação à adição do peróxido de hidrogênio, foram testadas as seguintes situações:

- Adição de peróxido numa única etapa;
- Adição de peróxido numa única etapa após o acúmulo de uma dose de UV-A de 400 kJ/m².
- Adição de peróxido numa única etapa após a temperatura alcançar 313 K (40 °C).
- Adição de peróxido em 2 etapas, no inicio e após o acúmulo de uma dose de UV-A de 400 kJ/m².

Em cada condição acima, investigou-se o efeito da adição das seguintes quantidades de catalisador por litro de efluente fotolizado:

- 50 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+});
- 25 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) e 25 mg de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Fe^{3+});
- 50 mg de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$

3.5.7 – Análise cromatográfica das amostras de efluentes utilizando HPLC (High Performance Liquid Chromatography)

Os testes iniciais envolveram o emprego de mistura metanol/água (30% metanol). Testes posteriores mostraram que o emprego de água ultrapura apresentava inúmeras vantagens, dada a boa solubilidade em água desses efluentes. Cada amostra foi inicialmente bem homogeneizada, e injetada no HPLC com o auxílio de uma seringa acoplada a um filtro de membrana de Nylon de 0,25 μm .

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Ensaios preliminares empregando o sistema com lâmpadas UV

A Figura 9 mostra a tendência da diminuição da DQO do efluente submetido à degradação oxidativa por meio das reações de Fenton,

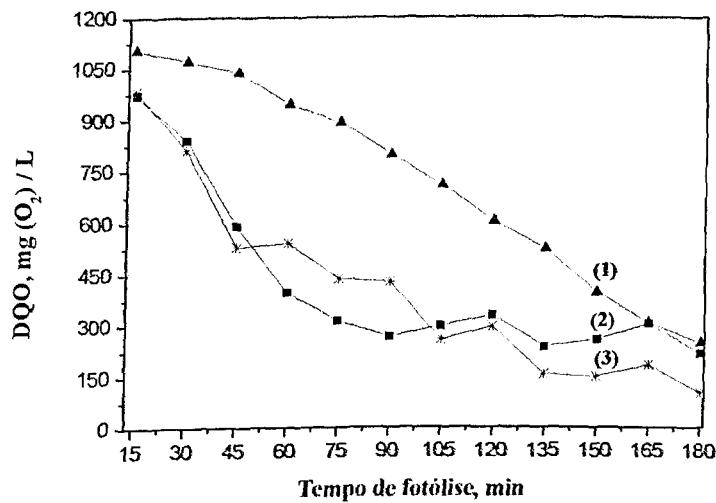


Figura 9 – Redução de DQO do efluente, utilizando (1) 10 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 8 mL de H_2O_2 (adicionado no inicio), (2) 100 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 8 mL de H_2O_2 (Adições de 4 ml no inicio e após 90 min) e (3) 100 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 12 mL de H_2O_2 (adições de 2 ml a cada 30 min). A temperatura no meio reacional esteve em torno de 45 °C.

Observa-se que nos experimentos 2 e 3 obteve-se uma maior redução de DQO do efluente. A maior quantidade de $FeSO_4$ nos experimentos 2 e 3 pode ter contribuído para degradação mais rápida da matéria orgânica que parece se estabilizar a partir de 105 min de fotólise, pois, a partir daí, os índices de DQO do efluente fotolizado permanecem praticamente constantes.

No experimento 1, que utilizou uma menor quantidade de sulfato de ferro (II), tem-se uma degradação mais lenta da matéria orgânica, como pode ser observado pelas variações menos acentuadas dos índices de DQO determinados para o efluente no decorrer da fotólise. Apesar desse fato, alcançou no final da fotólise, um patamar de degradação de matéria orgânica muito próximo dos demais experimentos, o que mostra que a quantidade de sulfato de ferro (II) pode ter influenciado a velocidade inicial de degradação, mas não prejudicou o resultado final. Pode observar tal fato, comparando-se os experimento 1 e 2 que utilizaram quantidades diferentes de sulfato de ferro e mesma concentração de H_2O_2 .

Outro detalhe importante é que o volume total de H_2O_2 utilizado não influenciou significantemente o resultado final dos experimentos, mas adições de alíquotas de H_2O_2 em

etapas pode reduzir o desperdício de H₂O₂, mantendo uma eficiência compatível para o processo.

De acordo com o experimento 3, pode-se perceber que o uso de 12 mL de H₂O₂ adicionado em alíquotas de 2 mL, produziu uma degradação de matéria orgânica similar à obtida no experimento 2, onde se utilizou apenas 8 mL, de onde se subentende que o dispêndio de H₂O₂ pode ser racionalizado.

As adições de H₂O₂ que foram feitas em mais de uma etapa, influenciaram as medidas de índice de DQO. Tal fato se deve a pequenas variações nessas medidas no ponto em que foi adicionado o H₂O₂. Pode-se observar que os experimentos 2 e 3 apresentam variações que fogem à tendência de redução da DQO, em virtude de suas adições.

Os resultados finais dos três experimentos são aproximadamente os mesmos, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Porcentagem de degradação de matéria orgânica, estimada através do índice de DQO.

| Experimentos | DQO (ppm) | | Redução da DQO (%) |
|--------------|-----------|-------|--------------------|
| | Inicial | Final | |
| 1º | 1104 | 254 | 76,99 |
| 2º | 975 | 218 | 77,64 |
| 3º | 976 | 108 | 88,93 |

Os resultados apresentados na Figura 9 mostram a necessidade de avaliar qual a melhor concentração de Fe²⁺ a ser empregada, como também estipular outros parâmetros importantes para se obter uma degradação eficaz da matéria orgânica presente no efluente. Nesta perspectiva, o efeito do pH, da temperatura e da concentração de H₂O₂ foi avaliado, de modo a obter uma combinação adequada, no sentido de otimizar as condições de degradabilidade da matéria orgânica presente no efluente, com o consequente aumento de eficiência da degradação.

4.2 – Influência do pH

As reações de Fenton demonstram um melhor comportamento em meio ácido, com pH na faixa de 2,8 a 3,0 [18-21, 96-104]. Para comprovar isso para o sistema estudado, foram feitos testes com o esfluente a diferentes pH. Com a estimativa das constantes aparentes de velocidade de degradação da matéria orgânica presente no esfluente, e a sua correlação com os valores de pH utilizados, pode-se então verificar a influência do pH sobre a velocidade de degradação.

As constantes aparentes de velocidade, referentes às curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem, para cada pH foram avaliadas, com base na equação,

$$-\ln(DQO_R) = \ln(DQO) - \ln(DQO_0) = -k_{ap}t \quad \text{eq. 15}$$

foram estimadas as constantes de velocidade. k_{ap} é a constante aparente de velocidade. A temperatura do meio reacional foi controlada, sendo mantida em torno de 320 K, no decorrer da reação.

A tabela a seguir, apresenta os valores das constantes aparentes de velocidade para as reações a diferentes pH, assim como os valores de DQO no início e final da reação,

Tabela 5 – Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) estimadas para a degradação a diferentes pH.

| DQO ₀ , mg/L | DQO, mg/L | pH | $k_{ap} \times 10^3$, min ⁻¹ |
|-------------------------|-----------|-----|--|
| 1703 | 1334 | 2,5 | 1,57 |
| 1731 | 1167 | 3 | 1,42 |
| 1912 | 1697 | 4 | 1,15 |
| 1698 | 1481 | 5 | 0,58 |
| 1512 | 1320 | 6 | 0,91 |
| 1690 | 1545 | 7 | 0,34 |
| 1598 | 1457 | 8 | 0,68 |

DQO₀ = DQO inicial; DQO = DQO final

Com esses resultados, pode-se construir um gráfico no qual se pode relacionar a k_{ap} com o pH.

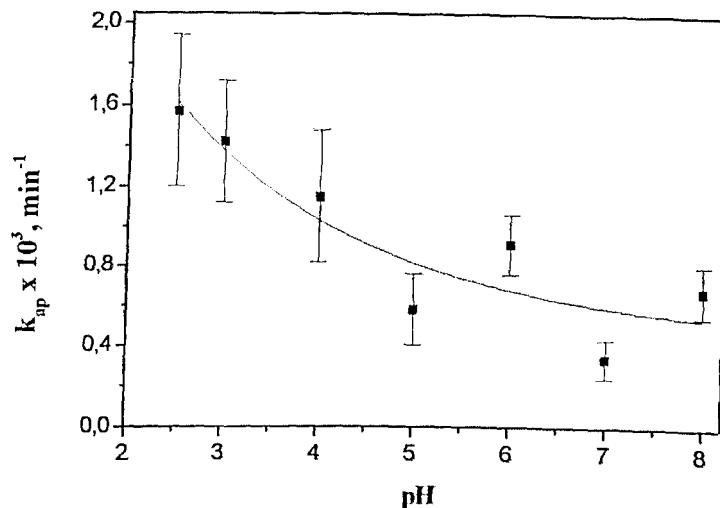


Figura 10 – Relação entre pH e constante de velocidade aparente. Foram utilizados 50 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 6 mL/L de H_2O_2 para reações ocorrendo a 320 K.

O pH possui grande influência sobre a velocidade da reação, apresentando a pH 2,5 um valor mais alto para a constante de velocidade aparente. Uma maior reatividade a pH menor que 3 tem sido observada por diversos autores [18-21, 96-104]. Quando o pH atinge valores mais elevados, o Fe^{3+} se torna menos disponível para a reação de foto-Fenton devido à crescente tendência de formação de Fe(OH)_3 . Dessa forma, a concentração de radicais HO^{\cdot} torna-se menor e consequentemente menos matéria orgânica pode ser oxidada – reduzindo o valor da k_{ap} .

Embora já se saiba que a espécie Fe(OH)^{2+} seja dominante, outro detalhe importante é que o Fe^{3+} pode formar diferentes espécies em solução, e o rendimento da absorção de luz pelo Fe^{3+} depende diretamente da quantidade de espécies responsáveis pela absorção [20]. As principais espécies encontram-se presentes na faixa de pH 2-3. Em pH abaixo de 2 e acima de 3 são formadas outras espécies de Fe^{3+} como mostra a tabela a seguir:

Tabela 6 - Espécies de Fe^{3+} hidratado em solução e a faixa de pH onde eles são predominantes [108].

| Espécies de ferro | pH |
|-----------------------|-----|
| $Fe(H_2O)_6^{3+}$ | 1-2 |
| $Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$ | 2-3 |
| $Fe(OH)_2(H_2O)_4^+$ | 3-4 |

A principal espécie na faixa de pH 2-3, o $Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$, é, em outras palavras, o $Fe(OH)^{2+}$. Este, possui maior absorção de radiação e maior rendimento na produção de radicais HO[·], na faixa de 280 - 370 nm [107,108,113].

Em soluções de pH mais baixo, onde $Fe(H_2O)_6^{3+}$ é a espécie predominante, a eficiência do processo tende a cair, já que esta espécie apresenta menor eficácia de absorção de luz. Em consequência, ocorre uma menor tendência de regeneração do Fe^{2+} , o que acaba por comprometer a performance da degradação. Esse problema também ocorre em soluções a pH mais altos, onde a espécie predominante é o $Fe(OH)_2(H_2O)_4^+$, além do problema da formação do $Fe(OH)_3$ [107, 108], que começa a se precipitar a partir do pH 4 [150].

4.3 – Influência da temperatura

O efeito da temperatura foi estudado para avaliar sua influência sobre a reação Fenton térmica, e assim sobre o processo global. Foi possível estimar a constante de velocidade aparente da reação para cada temperatura, e consequentemente estimar a energia de ativação do processo térmico.

Tabela 7 – Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) estimadas em função da temperatura

| DQO ₀ , mg/L | DQO, mg/L | Temperatura (K) | $k_{ap} \times 10^3, \text{ min}^{-1}$ |
|-------------------------|-----------|-----------------|--|
| 1731 | 1167 | 318 | 1,42 |
| 1539 | 1306 | 323 | 1,40 |
| 1783 | 1469 | 333 | 1,33 |
| 1879 | 1284 | 343 | 2,27 |
| 1876 | 1423 | 353 | 2,72 |

Há uma tendência de favorecimento da degradação de matéria orgânica com o aumento da temperatura.

Para melhor visualizar esta tendência, recorreu-se a uma estimativa dos parâmetros de Arrhenius, tomando por base a equação 12, apresentada no item 1.3.3.

Com os valores das constantes aparentes de velocidade, obteve-se o seguinte gráfico,

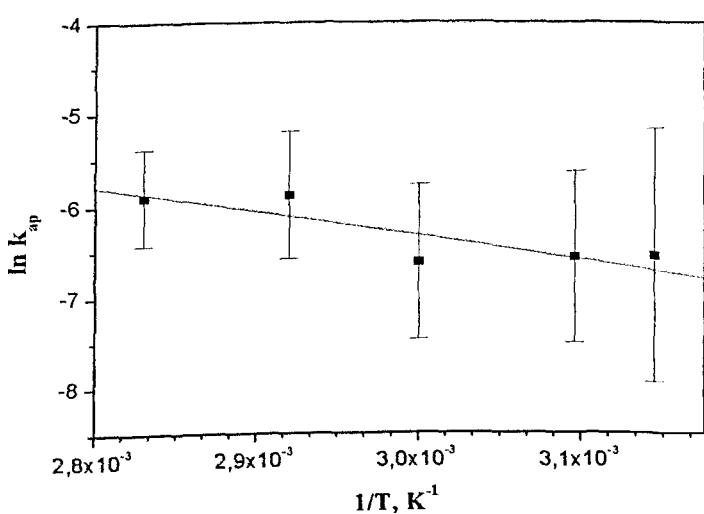


Figura 11 – Estimativa da energia de ativação aparente da reação através da equação de reta de Arrhenius.
Equação da reta $\ln k_{ap} = 1,73 - 2684,6 (1/T)$ e $r^2 = -0,86$.

O $\ln A$ estimado é igual a 1,73, e a energia de ativação aparente igual a 20,8 kJ/mol ($\pm 7,6$ kJ/mol). Este valor relativamente baixo é suficiente para justificar um processo de degradação por um mecanismo preponderantemente radicalar. Assim, como não existe a necessidade de altas temperaturas para a reação de Fenton ocorrer, podem-se usar temperaturas menores, como a temperatura em torno de 313 K, a qual pode ser atingida facilmente sob as condições de irradiação solar, em um reator CPC.

Foi possível obter uma estimativa da Entalpia de Ativação, $\Delta^{\#}H$, de valor igual a 19,45 kJ/mol, denotando que o processo térmico é endotérmico [151]. Do mesmo modo, foi possível estimar a entropia de ativação, $\Delta^{\#}S$, de valor igual a -0,29 kJ/(mol K), um valor consideravelmente pequeno, mesmo quando comparado com a magnitude da E_a . No entanto, esse valor é um indicativo de que a reação térmica é realmente um processo

endotérmico. A energia livre de ativação de Giggs tende a impressionar pelo seu valor positivo (110,22 kJ/mol). Entretanto, não se deve esquecer que o processo fotoquímico possui energia de ativação nula, o que compensa a endotermicidade da reação térmica, já que os dois processos ocorrem aparentemente de maneira sinérgica.

Para a obtenção da $\Delta^{\#}S$, utilizou-se da equação da teoria do complexo ativado [152],

$$A = \frac{e^2 k_B T}{h c^0} e^{\frac{\Delta^{\#}S}{R}} \quad eq. 16$$

onde k_B = constante de Boltzmann, T = temperatura, h = constante de Planck e c^0 é a concentração nas condições-padrão (1,00 mol/L).

Para estimar $\Delta^{\#}H$, antes foi preciso estimar a $\Delta^{\#}G$ do sistema, com base na seguinte equação:

$$k = \frac{k_B T}{h c^0} e^{\frac{-\Delta^{\#}G}{RT}} \quad eq. 17$$

onde k é a constante aparente de velocidade, k_B = constante de Boltzmann, h = constante de Planck e $c^0 = 1 \text{ mol/L}$.

Após a estimativa do $\Delta^{\#}G$, com base na equação a seguir, foi possível, então, estimar o $\Delta^{\#}H$,

$$\Delta^{\#}G = T \Delta^{\#}S + \Delta^{\#}H \quad eq. 18$$

O aumento da temperatura pode favorecer a reação de Fenton térmica que no início não utiliza a luz para ocorrer, e sim a temperatura para se iniciar mais rapidamente. Resultados anteriores comprovam que em reações onde a temperatura é maior a mineralização foi mais rápida [153].

A temperatura é um ponto importante que deve ser ponderado, especialmente para estas aplicações, visto que a velocidade da reação pode ser aumentada se um sistema de

baixo custo para gerar calor estiver disponível. No caso de uma reação que ocorre no reator CPC, em pleno inverno na região do Triângulo Mineiro pode-se atingir até 310 K de temperatura ambiente, sendo que a temperatura do tanque pode atingir facilmente 323 K. Em indústrias, essa condição é facilmente alcançada por muitos esfuentes, pois quando são expelidos do processo, já se encontram em temperaturas relativamente altas.

4.4 – Influência da concentração de Sulfato de Ferro II

A avaliação da influência da concentração de sulfato de ferro II, sobre a velocidade da reação, é um parâmetro muito importante, pois fornece respostas favoráveis, tanto para o controle de gastos com a quantidade de catalisador a ser adicionado, como também para a eficiência do processo. Por outro lado, há um limite estabelecido em legislação para a concentração de ferro em águas [154]. Dependendo da concentração de Fe^{2+} , a reação pode atingir sua velocidade máxima, devido à formação mais rápida de HO^- . O Fe^{2+} consumido pode ser regenerado através da reação de foto-Fenton, caracterizando uma autocatálise. Por tudo isso, justifica-se a importância de se estimar a constante de velocidade aparente em diferentes concentrações de sulfato de ferro (II).

Na Tabela 8, têm-se os resultados referentes à variação da concentração de sulfato de ferro (II) e respectivas constantes de velocidade aparente,

Tabela 8 – Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) estimadas em função da concentração de $FeSO_4$, expressa em mg por litro de esfluente.

| $DQO_b, mg/L$ | $DQO, mg/L$ | $[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$, mg/L | $k_{ap} \times 10^3, min^{-1}$ |
|---------------|-------------|----------------------------------|--------------------------------|
| 1666 | 1357 | 10 | 1,55 |
| 1578 | 1315 | 25 | 1,48 |
| 1520 | 1300 | 40 | 1,38 |
| 1731 | 1167 | 50 | 1,42 |
| 1397 | 1099 | 60 | 1,53 |
| 1594 | 1444 | 75 | 1,35 |
| 1578 | 1315 | 90 | 1,54 |
| 1656 | 1383 | 100 | 1,50 |

Com base nos resultados acima construiu-se o gráfico a seguir, relacionando a constante aparente de velocidade com a concentração do sulfato de ferro (II),

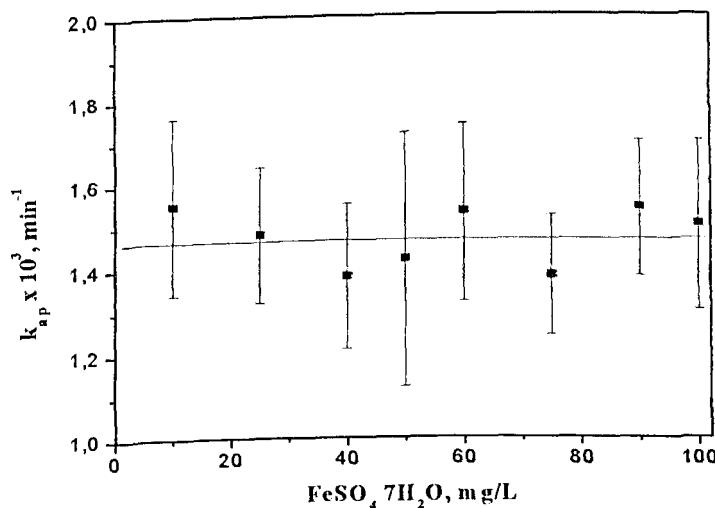


Figura 12 – Relação entre constante aparente de velocidade e $[FeSO_4]$ em mg por litro de esfluente (em todos os experimentos utilizou-se 6 mL/L de H_2O_2 , $pH \approx 3,0$ e $T = 318 K$). A equação da reta obtida é $k_{ap} = 0,00146 + 2,33705 \times 10^{-3}/[FeSO_4]$.

De acordo com os resultados, observa-se que a concentração de Fe^{2+} aparentemente não afeta a constante aparente de velocidade, diferentemente do que se poderia concluir dos

experimentos apresentados no item 4.1. Deve-se ressaltar que esses experimentos apenas visava avaliar a possibilidade de emprego das reações de Fenton no tratamento do tipo de esfluente empregado neste estudo, e que o presente estudo foi feito com controle mais rigoroso das variáveis selecionadas. Devido ao fato de o Fe^{2+} se oxidar a Fe^{3+} e este retomar a Fe^{2+} na reação de foto-Fenton, este sinergismo entre Fe^{2+} e Fe^{3+} pode favorecer muito o uso quantidades menores de sulfato de ferro II.

Sabe-se que o Fe^{2+} é responsável pela produção de radicais hidróxi através de sua reação com o peróxido de hidrogênio. Quanto mais radicais HO^{\cdot} mais eficiente é a reação, todavia, o excesso de Fe^{2+} pode prejudicar a eficiência do processo, pois pode reagir com os radicais presentes [101,153,154], embora no presente trabalho tal fato não tenha sido observado. Além do mais, o uso de grandes quantidades de Fe^{2+} tem um efeito negativo, pois implica a necessidade de uma etapa posterior para sua remoção até os níveis requeridos pela legislação [154]. Para garantir uma produção efetiva de radicais hidróxi, optou-se em trabalhar com um valor em torno de 50 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

4.5 – Influência da concentração de H_2O_2

A concentração de peróxido de hidrogênio é também um parâmetro muito importante a ser avaliado, pois sua presença efetivamente implica na formação de radicais hidróxi. A presença de peróxido de hidrogênio é fundamental para a sustentação da reação de Fenton térmica, pois a partir do momento em que este reagente é totalmente consumido, a reação tende a finalizar. Por isso, avaliou-se qual a concentração máxima permitida e sua influência sobre a velocidade da reação.

Com os resultados que serão apresentados na Tabela 9, estimou-se a constante de velocidade aparente para cada volume de H_2O_2 empregado.

Tabela 9 – Constantes aparentes de velocidade (k_{ap}) estimadas em função da $[H_2O_2]$.

| DQO ₀ , mg/L | DQO, mg/L | *H ₂ O ₂ , mL | k _{ap} x 10 ³ , min ⁻¹ |
|-------------------------|-----------|-------------------------------------|---|
| 1512 | 1300 | 2 | 0,86 |
| 1405 | 907 | 3 | 0,56 |
| 1491 | 1064 | 4 | 1,24 |
| 1405 | 917 | 5 | 1,10 |
| 1731 | 1067 | 6 | 1,55 |

* volume de peróxido por litro de efluente.

A Figura 13 evidencia a dependência da constante aparente de velocidade com a concentração H₂O₂. Embora se perceba sua influência positiva, não convém adicionar volumes muitos altos de peróxido de hidrogênio, pois é substancialmente mais caro do que os outros reagentes. O emprego de volumes maiores, em escala industrial, pode inviabilizar o tratamento em virtude do seu custo.

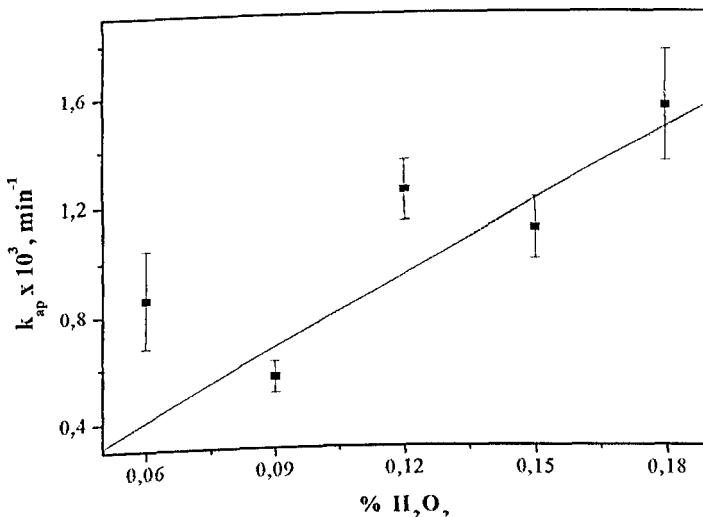


Figura 13 - Relação entre a constante de velocidade aparente e a % H₂O₂ (utilizando 50 mg/L de FeSO₄ 7H₂O, T = 318 K e pH ≈ 3). A equação da reta obtida é $k_{ap} = -1,28 \cdot 10^{-4} + 8,88 \cdot 10^{-3} (\%H_2O_2)$.

O uso de volumes intermediários pode dar resultados satisfatórios. A adição fracionada de H₂O₂ tende a reduzir o desperdício e, com isso, reduzir o custo do processo.

4.6 – Testes empregando o reator PTC

Utilizando-se o PTC, foram obtidos os resultados apresentados na Figura 14,

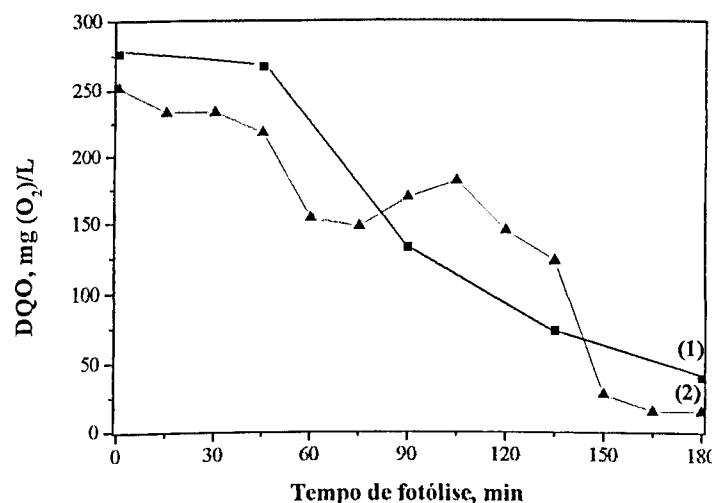


Figura 14 – Variação da DQO do efluente diluído a 1:5 com água, durante um processo fotocatalítico: (1) 10 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 8 mL de H_2O_2 ; (2) 10 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 8 mL de H_2O_2 , sendo 4 mL no inicio e 4 mL após 90 min de fotólise. $T \approx 313\text{ K}$ e $pH \approx 3,0$.

Observa-se que houve uma efetiva degradação da matéria orgânica presente no efluente. Nota-se um acréscimo na DQO no experimento 2, o que se deve à adição de H_2O_2 aos 90 min, o que leva a um falso aumento no índice de DQO. As demais oscilações são devidas a erros experimentais, os quais não influenciaram na tendência de degradação em ambos os experimentos. A matéria orgânica foi eficientemente degradada em ambos os experimentos.

Os resultados finais de DQO, apresentados na Tabela 10, foram aproximadamente os mesmos para os dois experimentos,

Tabela 10 – Porcentagem de degradação obtida com uso do reator PTC, estimada a partir dos índice de DQO.

| Experimentos | DQO (mg/L) | | Redução de DQO (%) |
|--------------|------------|-------|--------------------|
| | Inicial | Final | |
| 1º | 277,26 | 40,28 | 85,47 |
| 2º | 251,62 | 15,00 | 94,03 |

Vê-se que o segundo experimento forneceu um resultado ligeiramente superior. É provável que isso se deva à adição fracionada de H_2O_2 , o que deve ter resultado em um melhor aproveitamento desse composto como fonte de radicais.

Deve-se ressaltar que nesses ensaios trabalhou-se com uma diluição 1:5 do efluente. O reator empregado consiste de um único tubo de vidro Pyrex, posicionado no foco de uma calha parabólica confeccionada em alumínio. O efluente é mantido sob constante circulação pela ação de uma eletrobomba. Também, neste caso, o regime de tratamento é em batelada. A Figura 15 apresenta esse reator em operação,

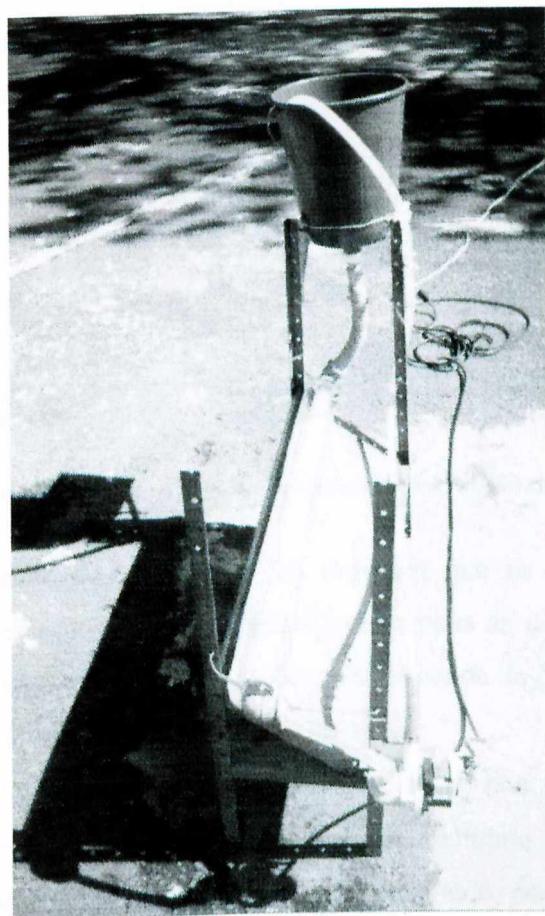


Figura 15 - Reator PTC em um estágio, em operação.

4.7 – Ensaios utilizando o reator CPC (Compound Parabolic Concentrator ou Concentrador Parabólico Composto) em escala expandida

O uso do reator CPC é uma etapa importante desse trabalho, pois testes realizados com volumes maiores de efluente refletem o interesse do grupo de pesquisa, em aprimorar o uso do CPC para aplicações em escala industrial.

Foi de grande importância a construção deste reator CPC, pois permitiu a execução de testes com volumes de efluente em torno de 50 L.

Quanto à sua eficiência, este mostrou-se superior ao PTC. A disponibilidade de um número maior de tubos sobre a superfície refletora do reator CPC, favorece muito esse aumento de eficiência. Também, a geometria do CPC possibilita um melhor

aproveitamento da radiação incidente [59,142-145]. A figura a seguir esquematiza a geometria da superfície refletora,

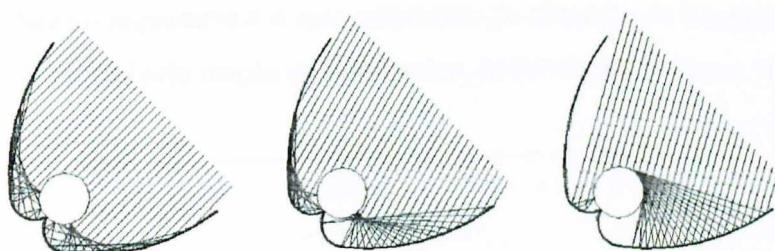


Figura 16 - Desenho em perfil mostrando o formato das involutas dos refletores de um reator CPC.

Os perfis apresentados na Figura 16 mostram que os tubos de Pyrex podem aproveitar melhor a radiação solar incidente. Como ambas as radiações, direta e difusa, podem ser refletidas, pode-se obter uma melhor performance da degradação fotocatalítica. Com isso, um reator CPC aproveitará melhor a luz solar.

O uso do reator CPC apresenta grande viabilidade devido à abundância da radiação UV – A proveniente do sol, o que na região do Triângulo Mineiro ocorre durante praticamente todo o ano. Isto pode ser muito bem aproveitado, para se eliminar custos com energia elétrica, para a geração de luz. A figura a seguir demonstra a viabilidade do uso da luz solar. Nela tem-se amostrada a irradiância média (UV-A) no verão da cidade de Uberlândia – MG.

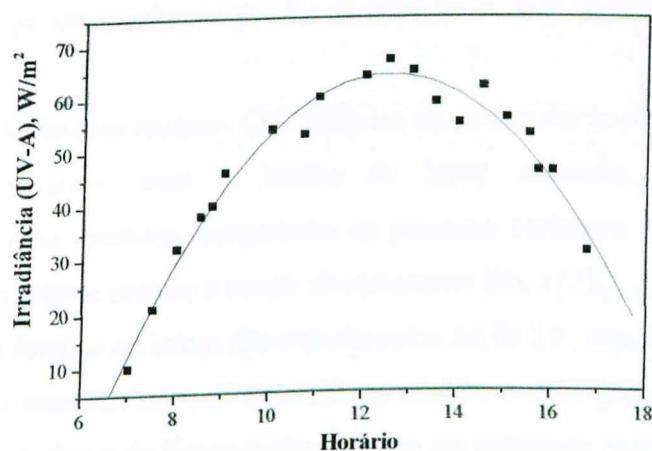


Figura 17 – Irradiância média no verão na cidade de Uberlândia – MG

A elevada irradiância demonstra que o reator CPC pode ser usado durante praticamente todo o dia, dependendo apenas das condições climáticas.

Outro detalhe importante é o aproveitamento da absorção de luz pelo Fe^{3+} presente em solução, responsável pela reação de foto-Fenton, como mostra a Figura 18,

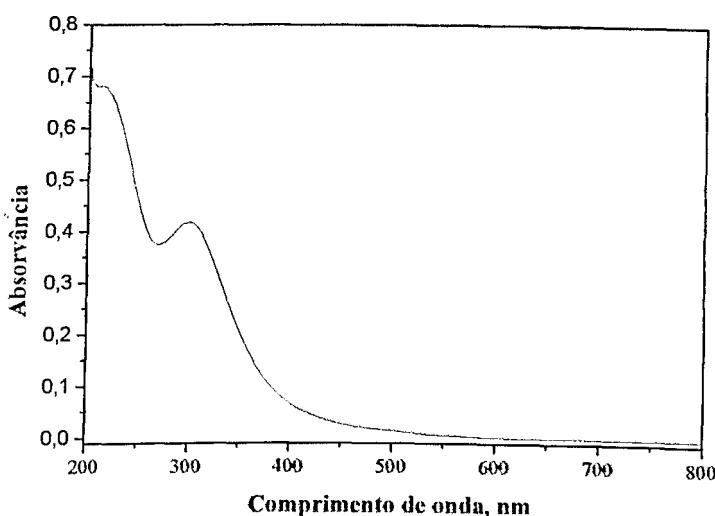


Figura 18 - Espectro de UV-Visível de solução de sulfato férreo 50 mg/L, pH = 2,86 [9].

Com base nos resultados obtidos, o projeto de construção da planta piloto é algo que terá ampla possibilidade de sair do papel e tornar-se realidade. Claro que a ampliação envolve a presença de profissionais de engenharia e logicamente apoio financeiro adequado.

Podem ser instalados reatores CPC isolados ou podem ser implantados em estações de tratamento biológico, com o intuito de tratar efluentes não-biodegradáveis (biorecalcitrantes) para torná-los compatíveis ao processo biológico. Isto pode ser muito útil para diminuir o custo e reduzir o tempo de tratamento [96, 117].

O tempo de fotólise no início dos experimentos foi de 5 h, mas deve-se considerar a possibilidade de se trabalhar em um dia nublado. Assim a irradiância seria prejudicada, correndo-se o risco do fluxo de fôtons incidentes não ser suficiente para degradar a matéria orgânica presente. Em vista disso, a fotólise foi monitorada em termos de dose de radiação UV-A (kJ/m^2). Então, com alta ou baixa irradiância, o efluente pode alcançar a degradação

desejada, desde que atinja uma dose de UV-A pré-estabelecida. Além do mais, utilizando-se dose ao invés de tempo, permite-se a reprodutibilidade dos testes em qualquer parte do planeta, desde que se acumule a dose necessária. A diferença fica no tempo de exposição, se houver pouca irradiação espectral, o tempo de fotólise será maior. Estabeleceu-se para os ensaios, para medida de comparação, uma dose total de 1000 kJ/m².

A seguir, são apresentados resultados obtidos com o sistema reator CPC.

A Figura a seguir apresenta a degradação da matéria orgânica presente em 50 L de efluente (diluição 1:1), feita empregando o reator CPC,

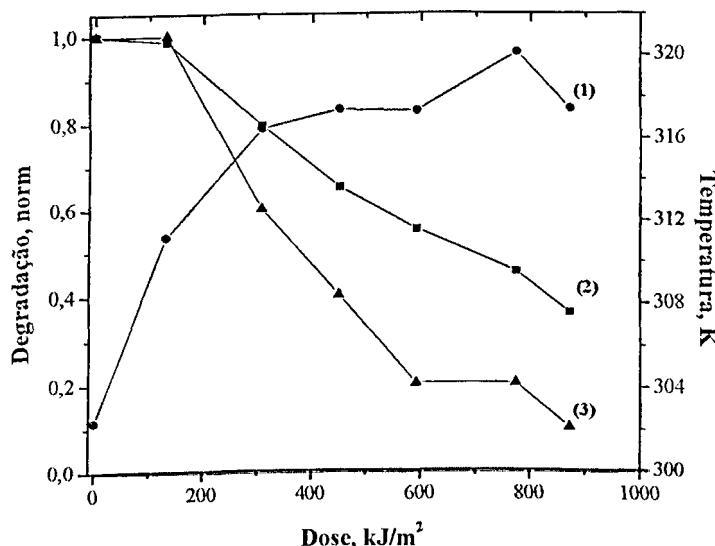


Figura 19 – Degradação de matéria orgânica presente em 50 L efluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 50 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 3 mL/L de H_2O_2 (Adicionado em etapa única no inicio) e pH inicial de 2,93 e pH final de 4,40. (1) Temperatura (2) DQO normalizada (3) Consumo de H_2O_2 , normalizado.

A DQO inicial desse efluente era de 620 mg/L. Deve-se salientar que a DQO do efluente fornecido pela SATIPEL se encontra em torno de 2000 mg/L, embora em alguns momentos tenha chegado a até 4000 mg /L. O efluente fica armazenado em tanque aberto, o que acaba acarretando em sua diluição na época das chuvas, no período de novembro a março. Deve-se ressaltar que a empresa não possui um tratamento específico para o efluente.

Observa-se pelos resultados apresentados, que a reação iniciada pelo Fe^{2+} tem um período de indução, definido muito provavelmente pelo aumento da temperatura do efluente, que viabiliza o processo térmico. Em combinação, a ativação do processo térmico, com a formação de Fe^{3+} ativa o processo fotoquímico [9]. No período de indução, a velocidade da reação é lenta, e o consumo de H_2O_2 é, consequentemente, pequeno. Com o aumento da temperatura para cerca de 311 K, inicia-se um processo mais rápido de degradação. Neste momento, a dose de radiação UV-A acumulada foi de cerca de 132 kJ/m^2 . Ao término da reação, extrapolando-se o resultado para uma dose acumulada de 1000 kJ/m^2 , atingiu-se cerca de 70% para a degradação da matéria orgânica.

Explorou-se, então, o uso de o Fe^{3+} logo no início da fotólise, ao invés de Fe^{2+} , a fim de verificar se este reagente contribui para uma melhoria da degradação da matéria orgânica. Em um sistema aquoso onde já existe o Fe^{3+} , pode ocorrer a formação imediata do complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (reação 39) e reação direta entre Fe^{3+} e H_2O (reação 37), que, sob influência da luz, produzem radicais hidroxí e íons Fe^{2+} , o qual passa a consumir o peróxido de hidrogênio presente. Tem-se, a partir daí, um processo sinérgico envolvendo ambos os processos, já que a partir desse ponto a temperatura do efluente favorece as reações térmicas.

A Figura 20 mostra que, por extração, a degradação atingida com uma dose de 1000 kJ/m^2 é superior a 70%. Deve-se ressaltar também, que a taxa de degradação no início da reação foi melhorada com esse procedimento. Nota-se que o consumo de peróxido de hidrogênio iniciou-se com uma dose de 229 kJ/m^2 , quando a temperatura do efluente atingiu 309 K.

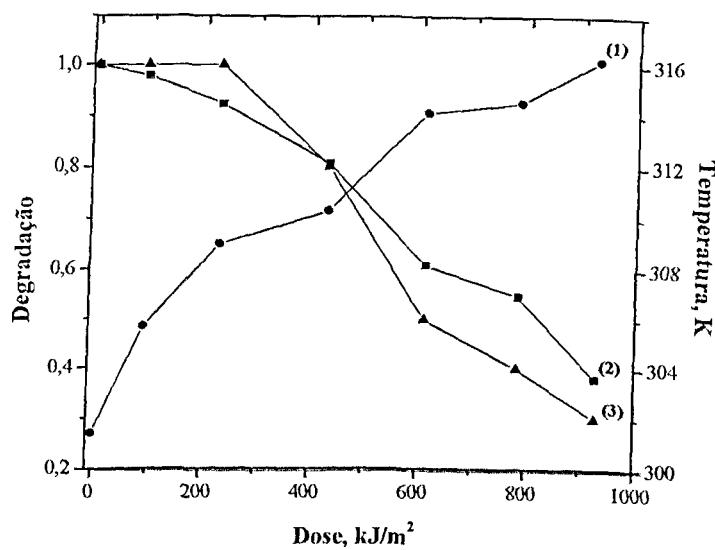


Figura 20 – Degradação de matéria orgânica presente em 50 L esfluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 50 mg/L de $Fe_2(SO_4)_3$, 3 mL/L de H_2O_2 (Adicionado totalmente no início) e pH inicial de 2,93 e pH final de 3,92. (1) Temperatura (2) DQO normalizada e (3) Consumo de peróxido de hidrogênio, normalizado.

A DQO inicial desse esfluente é de 724 mg/L.

Em vista desse resultado, resolveu-se investigar a degradação da matéria orgânica empregando-se um sal de Fe^{3+} , favorecendo assim os processos fotoquímicos, os quais independem de energia de ativação para ocorrerem, e com a adição do peróxido de hidrogênio no momento em que a temperatura do meio reacional superasse 309 K. A adição de H_2O_2 acabou ocorrendo quando a temperatura do meio reacional estava por volta de 311 K, esse ponto coincidiu com uma dose acumulada de UV-A igual a 400 kJ/m^2 .

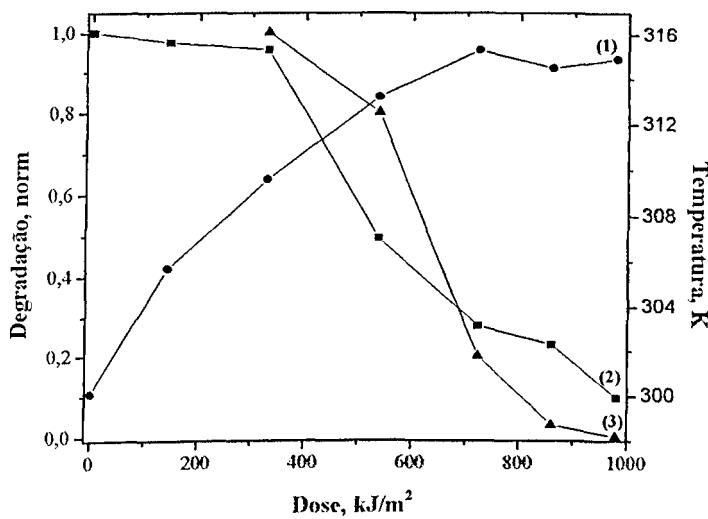


Figura 21 - Degradação de matéria orgânica presente em 50 L efluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 50 mg/L de $Fe_2(SO_4)_3$, 3 mL de H_2O_2 (adicionado quando completou 400 kJ/m^2 de dose) e pH inicial de 2,97 e pH final 3,25. (1) Temperatura (2) DQO normalizada, (3) Consumo de peróxido de hidrogênio, normalizado.

Neste caso, atingiu-se um nível de degradação superior a 90% para uma dose-limite de 1000 kJ/m^2 , e um melhor aproveitamento do peróxido de hidrogênio, praticamente todo consumido no decorrer da reação. De fato, o aquecimento do efluente antes que se fizesse a adição do H_2O_2 , favoreceu a reação.

A DQO inicial do efluente, neste experimento, era de 636 mg/L. Em outras palavras, quando a temperatura do meio reacional atinge um valor adequado, a reação processa-se de forma sinérgica, envolvendo os dois processos, com resultados bastante positivos.

Como o Fe^{2+} é formado no decorrer do processo fotoquímico, pode-se antecipar sua presença se forem adicionados já no início uma combinação de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Pensando nisso, realizou-se então um ensaio onde se adicionou 50 % em massa de cada sal de ferro.

A Figura 22 mostra que essa estratégia foi bem-sucedida.

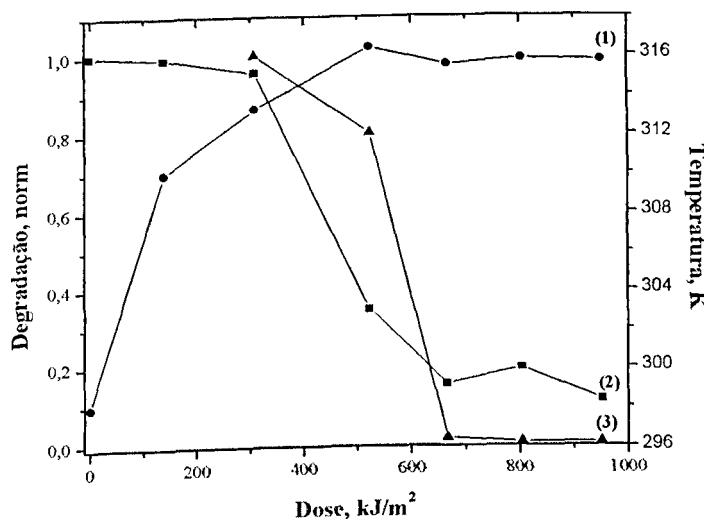


Figura 22 – Degradação de matéria orgânica presente em 50 L efluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 25 mg/L de $FeSO_4$ e 25 mg/L de $Fe_2(SO_4)_3$, e 3 mL/L de H_2O_2 (Adicionado quando completou 400 kJ/m^2 de dose), pH inicial de 2,65 e pH final 2,88. (1) Temperatura, (2) DQO normalizada, e (3) Consumo de peróxido de hidrogênio, normalizado.

Embora esse resultado se assemelhe ao anterior, observa-se uma taxa mais acentuada de consumo de H_2O_2 , que influenciou positivamente na degradação da matéria orgânica. Deve-se ressaltar que a temperatura do meio reacional se encontrava acima de 313 K no momento da adição do H_2O_2 .

A DQO inicial do efluente foi de 720 mg/L.

De acordo com os resultados obtidos com o reator CPC, observa-se que o controle da dose acumulada é um fator importante para favorecer a degradação. Percebe-se neste ensaio que o H_2O_2 começou a ser degradado antes que a dose de UV-A atingisse 400 kJ/m^2 , demonstrando que a dose mínima para iniciar a degradação via processo térmico deve ser inferior a este valor. Pode-se perceber, ainda, que o consumo de H_2O_2 e a degradação de matéria orgânica por via térmica, iniciava sempre quando a temperatura ultrapassava cerca de 310 K. Com base nisso, um ensaio foi realizado nas mesmas condições, mas adicionando o H_2O_2 somente quando a temperatura ultrapassasse os 310 K (Figura 23). Experimentalmente, a adição foi feita quando a temperatura do efluente atingiu 313 K.

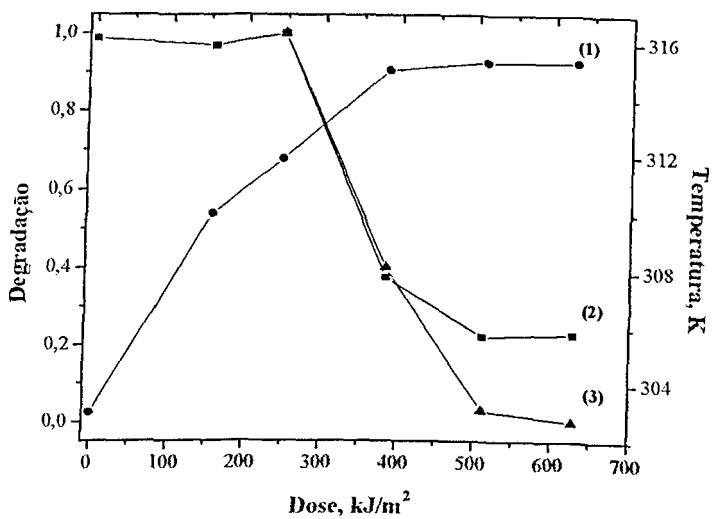


Figura 23 – Degradação de matéria orgânica presente em 50 L efluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 25 mg/L de $FeSO_4$ e 25 mg/L de $Fe_2(SO_4)_3$, e 3 mL/L de H_2O_2 (Adicionado quando a temperatura completou 313 K) e pH inicial de 2,68 e pH final 2,93. (1) Temperatura, (2) DQO normalizada, (3) Consumo de peróxido de hidrogênio, normalizado.

De fato, a degradação do efluente foi significativa, pois alcançou, por extrapolação para uma dose acumulada de 1000 kJ/m^2 , um valor superior a 90 %. Deve-se ressaltar que proposição feita era correta, já que possibilitou a rápida degradação da matéria orgânica, juntamente com um eficiente consumo do peróxido de hidrogênio e consequente geração de radicais, mesmo com sua adição antecipada para uma dose acumulada inferior a 400 kJ/m^2 . Neste ensaio, a DQO inicial do efluente era de 612 mg /L.

Mesmo com os excelentes resultados apresentados, realizou-se um outro ensaio no qual o H_2O_2 foi adicionado em duas etapas, no início e quando a dose alcançou 400 kJ/m^2 . Os resultados estão apresentados na Figura 24.

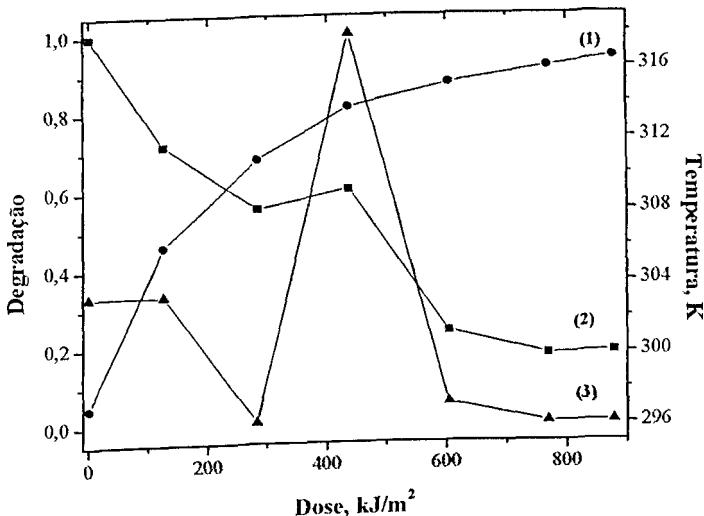


Figura 24 – Degradação de matéria orgânica presente em 50 L esfluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 25 mg/L de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 25 mg/L de $Fe_2(SO_4)_3$, 3 mL/L de H_2O_2 (Adicionado 1 mL/L no inicio e 2 mL/L quando completou 400 kJ/m² de dose) e pH inicial de 2,6 e pH final de 3,02. (1) Temperatura, (2) DQO normalizada, (3) Consumo de peróxido de hidrogênio, normalizado.

O súbito acréscimo observado na curva de consumo de H_2O_2 deve-se à adição da segunda alíquota (2 mL/L), quando a dose atingiu 400 kJ/m². Pode-se observar que no final da fotólise praticamente todo o H_2O_2 foi consumido. A degradação ficou em torno de 90 %, por extrapolação para uma dose acumulada de 1000 kJ/m². A DQO inicial do esfluente era de 732 mg/L.

Ao adicionar a segunda alíquota de H_2O_2 , as reações Fenton térmica e foto – Fenton já estavam ocorrendo de forma sinérgica. Outro detalhe é que a temperatura já estava a cerca de 314 K, enquanto que a dose acumulada era de cerca de 437 kJ/m², o que deve ter influenciado positivamente no consumo do H_2O_2 , e consequentemente na geração de radicais.

O uso de adições de peróxido em diferentes momentos da fotólise pode racionalizar o processo global, o que pode implicar em uma possível redução na carga de H_2O_2 empregada. A adição gradual de peróxido de hidrogênio a uma taxa controlada a partir da análise de parâmetros medidos continuamente (pH, DQO, etc.), pode ser uma alternativa viável.

Apesar do baixo rendimento quântico apresentado pelo processo fotocatalítico – entre 0,017 e 0,14 para Fe(OH)^{2+} , na faixa entre 313 e 360 nm [106], a sua combinação com os processos térmicos exercem um importante papel na degradação da matéria orgânica. A energia de ativação aparente estimada para a reação térmica, foi igual a $20,8 \pm 7,6$ kJ/mol, suficientemente baixo para justificar a ocorrência de reações radicalares influenciadas principalmente pelos radicais HO^{\cdot} [156-158]. Esse baixo valor indica que os processos térmicos podem ser ativados pela ação de fôtons na região do infravermelho, resultando no aquecimento do efluente [9].

Para melhorar a eficiência do processo, pode-se também aumentar a faixa de absorção de radiação pelo Fe^{3+} . Isto pode ser conseguido pelo emprego de complexos que absorvam radiação em uma faixa mais ampla do espectro eletromagnético, possibilitando a absorção de parcelas mais expressivas de radiação. O ferrioxalato de potássio é um exemplo desse tipo de catalisador. Para avaliar esse efeito, foram realizados ensaios empregando-se esse composto. Os resultados apresentados estão apresentados na Figura 25.

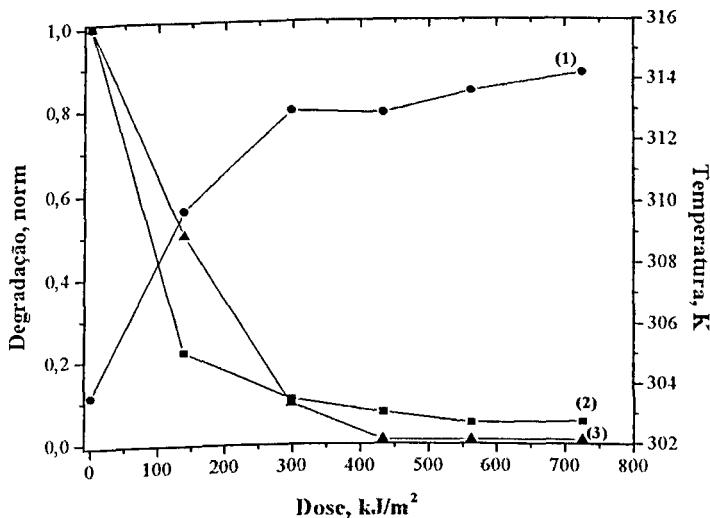


Figura 25 - Degradação de matéria orgânica presente em 50 L efluente em função da dose de irradiação. Condições experimentais: diluição (1:1), 50 mg/L de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ e 3 mL/L de H_2O_2 (Adicionado todo no inicio) e pH inicial de 2,68 e pH final de 3,22. (1) Temperatura, (2) DQO normalizada, (3) Consumo de peróxido de hidrogênio, normalizado.

A reação mediada pelo ferrioxalato de potássio em presença de H_2O_2 mostrou-se bastante efetiva na promoção da degradação da matéria orgânica. Uma redução na DQO superior a 95% foi alcançada em menos da metade da dose de UV-A necessária para promover efeito equivalente em processos empregando Fe^{2+}/Fe^{3+} . Deve-se ressaltar, ainda, que neste processo tanto a radiação UV-A como a visível foram aproveitadas – ou seja, o aproveitamento a radiação incidente foi melhorado.

A DQO inicial do efluente era de 1348 mg/L.

O uso de ferrioxalato de potássio mostra que processos oxidativos avançados podem ter sua eficiência melhorada com o uso de novos reagentes, como é também o caso do compósito desenvolvido no Laboratório de Fotoquímica [68].

Quanto aos resultados de pH percebe-se que em todos os ensaios, o pH sofreu uma elevação. Isto é normal, pois a medida em que o H_2O_2 é degradado são formados também íons hidróxido, que reagem com o Fe^{3+} , mas a medida em que a concentração de HO^- aumenta, o Fe^{3+} presente pode começar a reagir com o HO^- e o $Fe(OH)_3$ começa a predominar ao invés de $Fe(OH)^{2+}$. Embora a elevação do pH possa parecer uma desvantagem para as reações de Fenton, há uma vantagem por trás disto, pois se houver a necessidade de um tratamento posterior utilizando reator biológico, o pH deve ser elevado para que o excesso de ferro seja removido. Por outro lado, no caso das metodologias empregadas neste trabalho, isso não seria necessário, dada a pequena concentração de ferro presente no efluente final. Um cálculo feito considerando a combinação Fe^{2+}/Fe^{3+} mostra que a concentração de ferro situa-se em torno de 16 mg/L. De acordo com a resolução da CONAMA, o limite para a presença de ferro solúvel em águas é de 15 mg/L [154].

A performance da degradação pode ser comprometida pela presença de material particulado no meio, já que este favorece o espalhamento de luz e reduz a eficiência da reação foto – Fenton. Além do mais, pode acarretar problemas no regime de fluxo do efluente, podendo até mesmo comprometer a operação da bomba hidráulica. Em uma estação piloto, a melhor solução seria a remoção do material particulado do efluente, seja por filtração, seja por decantação, antes de submetê-lo às reações de Fenton.

4.8 – Análise cromatográfica utilizando HPLC

Inicialmente foi obtido um espectro UV-Vis da amostra do efluente puro, de modo a constatar quais seriam os melhores comprimentos de onda para efetuar as análises por HPLC.

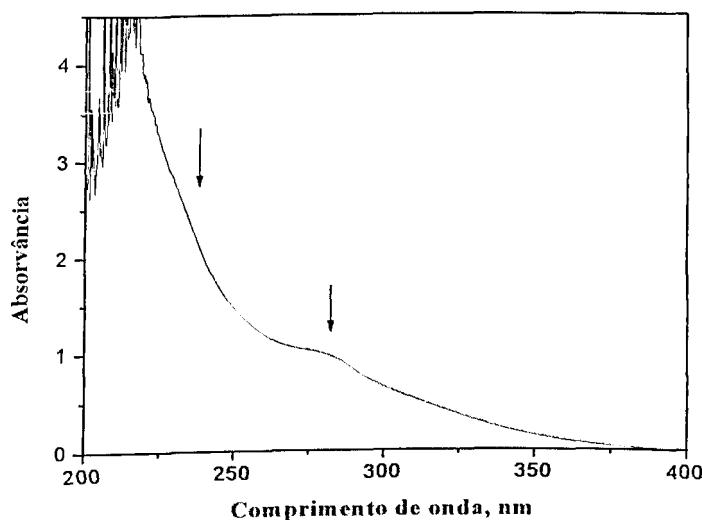


Figura 26 – Espectro de absorção da amostra da mistura do efluente puro sem fotolizar, em diluição 1:5 em água ultrapura.

De acordo com a Figura 26, dois bons comprimentos de onda para esse fim se situam a 280 nm, onde se pode ver um ombro, característico de ligninas e extractivos [12], e por volta de 240 nm. Esses ensaios foram feitos empregando-se efluente diluído 5 vezes em água ultrapura.

4.8.1 – Análise cromatográfica das amostras fotolisadas utilizando o reator CPC em escala expandida

Após uma comprovação da mineralização do efluente mostrado anteriormente ainda seriam necessários, mais alguns testes, só que com amostras provenientes da fotólise

utilizando o CPC em escala expandida, na qual as condições experimentais são um pouco diferentes. Utilizou-se 50 mg/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3 mL/L de H_2O_2 e $\text{pH} \approx 3,0$ sendo o efluente diluído 2 vezes para em seguida ser fotolisado. Dilui-se mais 3 vezes para injeção de amostras.

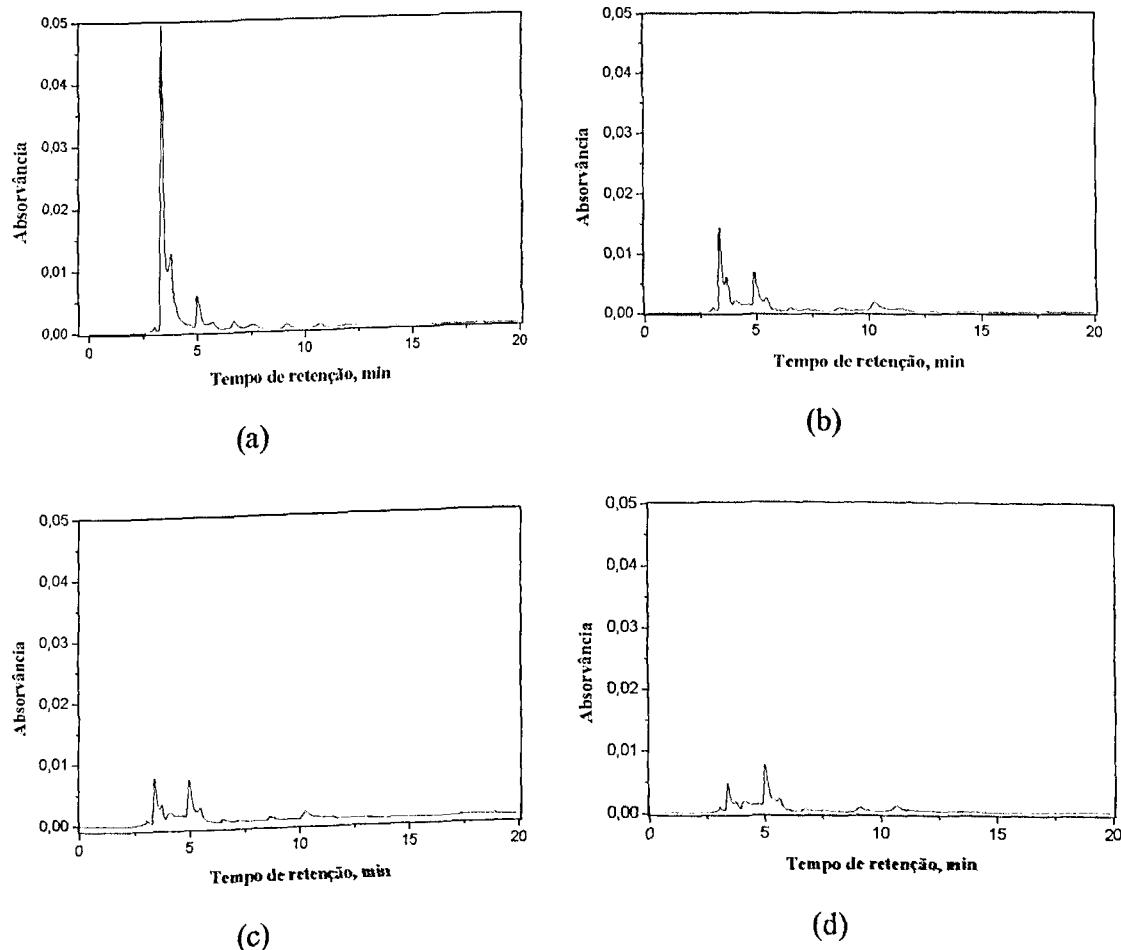


Figura 27 – Cromatogramas de amostras diluídas (1:2) provenientes de fotólise, sendo (a) 0 minuto, (b) 120 minutos, (c) 240 minutos e (d) 360 minutos. Utilizou como fase móvel água deionizada, comprimento de onda de monitoramento de 240 nm e amostras diluídas (1:3).

Os resultados mostram claramente que ocorreu uma acentuada mineralização da matéria orgânica presente no efluente. Mesmo após os 240 min, há uma redução de matéria orgânica embora seja de menor proporção. Isto ocorre porque os intermediários formados são detectados numa mesma região de absorção, dando a impressão de que seja somente

um composto. Para ser perceber melhor isto, pode ser calcular a área total deste cromatogramas. Evidenciou-se que há também uma redução da área total em relação a cada cromatograma, à medida que o efluente vai sendo fotolisado.

A porcentagem de redução da área foi de 55 %. A dose necessária para obter o nível de mineralização estimado foi de cerca de 965 kJ/m².

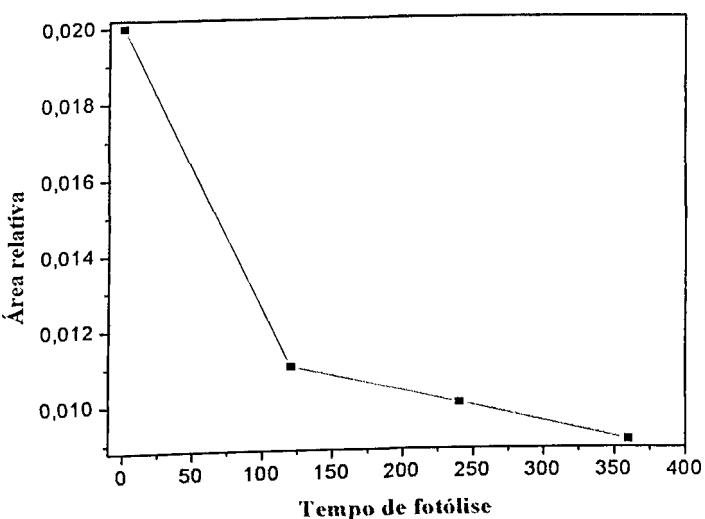


Figura 28 – Redução de área para cada chromatograma de amostra fotolizado em relação ao tempo

A redução de área também é um importante ponto a ser observado, pois, se avalia a redução da matéria orgânica como um todo, e não somente a redução dos picos e seus respectivos “desaparecimentos”. A redução de área do chromatograma obtido nos dá a certeza de que mineralização da matéria orgânica efetivamente está ocorrendo. Com isto, os resultados obtidos com cromatografia ficam mais completos. A cromatografia também nos dá uma certeza de que a matéria orgânica está sendo reduzida, devido a uma menor absorvância em solução e redução de tempos de retenção. Assim, evidencia-se que o efluente está se tornando mais solúvel em água, ou seja, mais polar. Juntamente com as tabelas mostradas anteriormente que demonstram este fato com maior clareza no decorrer da fotólise. As análises cromatográficas são de grande importância pois dão resultados para além do que pode ser concluído das medidas de índice de DQO.

5 - CONCLUSÕES

As reações de Fenton combinadas mostraram-se eficazes como processo oxidativo avançado no tratamento do efluente fornecido pela SATIPEL S/A, através da degradação oxidativa da matéria orgânica presente.

Com relação aos ensaios realizados em laboratório, a faixa de pH onde se obteve a melhor eficiência de degradação encontra-se na faixa de 2,8 e 3, onde se consegue o máximo aproveitamento do Fe^{2+} e Fe^{3+} , sobre a reação global. O aumento da temperatura mostrou-se favorável ao processo, pois viabiliza as reações térmicas. Em vista disso e do observado, estabeleceu-se a temperatura de trabalho como sendo em torno de 313 K, o que pode ser atingido facilmente por exposição do efluente à radiação solar.

A Energia de Ativação aparente, estimada para o processo térmico, foi de 20,8 kJ/mol, evidenciando que a reação deve ser predominantemente radicalar.

A degradação pode ser potencializada através do emprego de cargas de H_2O_2 . O volume de peróxido utilizado (3 mL/L) foi suficiente para alcançar um bom nível de degradação. No entanto, o seu consumo pode ser otimizado pela adição gradual no decorrer da reação, com a consequente redução de custos.

Com relação ao uso de um reator CPC, os resultados demonstram sua viabilidade. O formato de sua superfície refletora é capaz de focalizar radiações diretas e indiretas o que pode favorecer muito o processo fotoquímico. Sua estrutura proporcionou o processamento de volume considerável de efluente, em regime de batelada. Ensaio feitos no reator CPC apresentaram resultados nos quais se atingiu mais de 90% de degradação da matéria orgânica.

A variação na concentração de sulfato de ferro (II) aparentemente não influencia a constante aparente de velocidade da reação. Em experimentos, observou-se a vantagem do emprego de uma mistura de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} , pelo sinergismo positivo ocorrido durante as reações. A concentração adotada (50 mg/L) de ambos, na forma de sulfato, em uma relação 1:1, é pequena o suficiente para manter a concentração de íons ferro dentro das normas da CONAMA.

A cromatografia em fase líquida demonstra ser uma técnica de grande valia para o monitoramento da mineralização da matéria orgânica presente no efluente.

As melhores condições de degradação de matéria orgânica presente no efluente da SATIPEL S. A., empregando reator CPC, são: 25 mg/L de sulfato de ferro (II), 25 mg/L de sulfato de ferro (III), 3 mL/L de H_2O_2 , $pH \approx 2,8$ e temperatura acima de 313 K.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo envolvendo otimização multi-variada (Simplex) de modo a refinar os parâmetros estudados, com o objetivo de melhorar a eficiência da degradação de matéria orgânica e reduzir o tempo do processo;
- Elaborar um sistema de dosagem automática de peróxido diretamente no recipiente onde se encontra o efluente, para que seja adicionada em mínimas quantidades no decorrer da reação fotocatalítica;
- Acompanhar a degradação do efluente utilizando também medidor COT (Carbono Orgânico Total) e DBO (Demanda Biológica de Oxigênio) e ensaios de toxicidade, de forma que se tenha também um controle da biodegradabilidade do efluente;
- Analisar os fragmentos que estão sendo produzidos;
- Realizar ensaios que envolvam os tratamentos iniciais de efluentes não biodegradáveis e tóxicos com o reator CPC e logo após utilizando o reator biológico. Esta medida pode reduzir o tempo de tratamento em ambos os processos, o efluente é tratado até que se torne biodegradável e com toxidez mínima o suficiente para que possa seguir adiante para tratamento biológico.

7 – APÊNDICE

7.1 – Produção bibliográfica

7.1.1 – Comunicações Científicas

- Machado, A. E. H.; de Souza, D. R.; Miranda, J. A.; Xavier, T. P.; Freitas, R. F.; Oliveira, L.; Sattler, C.; Ruggiero, R.; Girardi, G. S.; Degradação presente em efluente industrial, empregando reações de Fenton; In: *26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; 2003*, Poços de Caldas – MG; Livro de Resumos do Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, FT – 004, 2003.
- Machado, A. E. H.; Freitas, R. F; de Souza, D. R.; Miranda, J. A.; Duarte, E. T. F. M.; Oliveira, L.; Sattler, C.; Ruggiero, R.; Degradação fotocatalítica da matéria orgânica presente em um efluente empregando associação entre TiO_2 e fotosensibilizador; In: *26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química; 2003*, Poços de Caldas – MG; Livro de Resumos do Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, FT – 015, 2003.
- de Souza, D. R.; Machado, A. E. H.; Xavier, T. P.; Freitas, R. F.; Duarte, E. T. F. M.; Miranda, J. A.; Ruggiero, R.; Oliveira, L.; Sattler, C.; Tratamento de Efluente Industrial por processo Foto-Fenton; In: *2º Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados; 2003*, Campinas – SP; Livro de Resumos 2º Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados; 2003.
- Machado, A. E. H.; de Souza, D. R.; Xavier, T. P.; Duarte, E. T. F. M.; Miranda, J. A.; Ruggiero, R.; Oliveira, L.; Sattler, C.; Degradação Fotocatalítica da Matéria Orgânica presente em Efluente Industrial, empregando um reato do tipo Compound Parabolic Collector; In: *27º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG; 2003*, Juiz de Fora – MG; Sessão Coordenada de Química Ambiental e

Química Analítica; Livro de Resumos do 27º Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – MG; 2003.

7.1.2 – Artigos aceitos para publicação

- Machado, A. E. H.; de Souza, D. R.; Xavier, T. P.; Miranda, J. A.; Duarte, E. T. F. M.; Ruggiero, R.; Oliveira, L.; Sattler, C.; Solar Photo-Fenton Treatment of Chip Board Production Waste Water; *Solar Energy*, no prelo (Disponível na Internet).

7.1.3 – Artigos submetidos

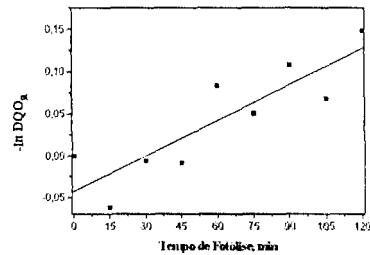
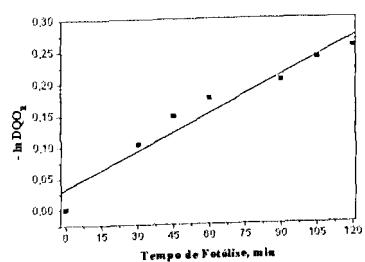
- Duarte, E. T. F. M.; Machado, A. E. H.; de Souza, D. R.; Xavier, T. P.; Miranda, J. A.; Construção e Estudos de Performance de um Reator Fotoquímico Tipo CPC (Compound Parabolic Concentrator); *Química Nova*, 2004;

7.1.4 – Artigos em fase de redação

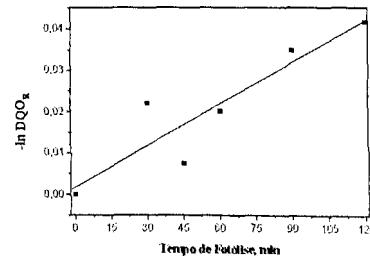
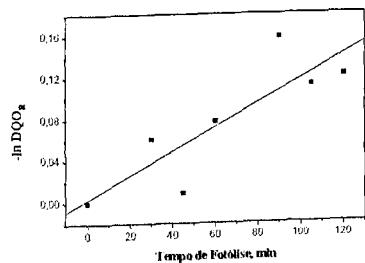
- Machado, A. E. H.; de Souza, D. R.; Sattler, C.; de Miranda, J.A.; de Oliveira, L.; Study of the kinetic parameters related to the degradation of an industrial effluent using Fenton “like” reactions.
- Machado, A. E. H.; de Souza, D. R.; Rodrigues, B.; da Silva, S. G.; Franco, D. V.; Ferreira, L. F.; Albuquerque, Y. T.; de Miranda, J. A.; Comparasion of the solar photocatalytic degradation of 2-cholorophenol induced by TiO_2 and two related composites.

7.2 – Apêndice de Figuras

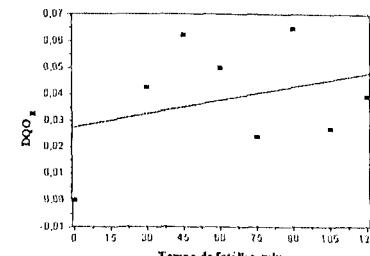
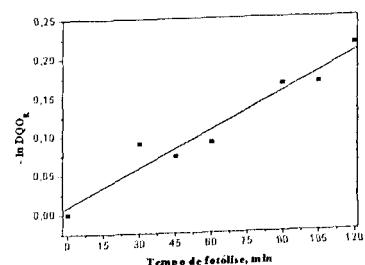
7.2.1 – Variação do pH para estimativa da k_{ap} para a redução de DQO



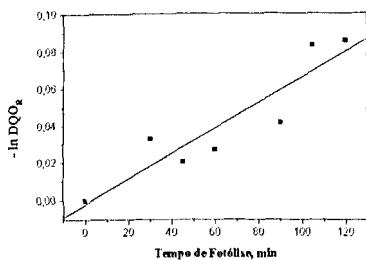
$$\text{pH} = 2,5 \pm 0,1; -\ln DQO_R = 0,03328 + 1,57 \times 10^{-3}t \text{ e } r^2 = \text{pH} = 3,0 \pm 0,1; -\ln DQO_R = -0,04246 + 1,42 \times 10^{-3}t \text{ e } r^2 = 0,97023.$$



$$\text{pH} = 4,0 \pm 0,1; -\ln DQO_R = 0,00279 + 1,15 \times 10^{-3}t \text{ e } r^2 = 0,84413. \quad \text{pH} = 5,0 \pm 0,1; -\ln DQO_R = 0,00161 + 0,583 \times 10^{-3}t \text{ e } r^2 = 0,9127$$

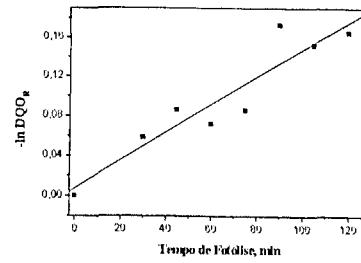
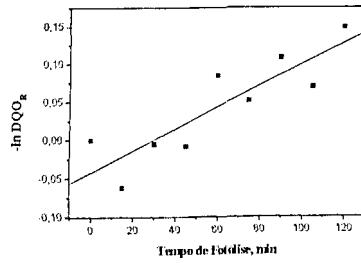


$$\text{pH} = 6,0 \pm 0,1; -\ln DQO_R = 0,00941 + 0,913 \times 10^{-3}t \text{ e } r^2 = \text{pH} = 7,0 \pm 0,1; -\ln DQO_R = 0,02741 + 0,338t \text{ e } r^2 = 0,32034$$

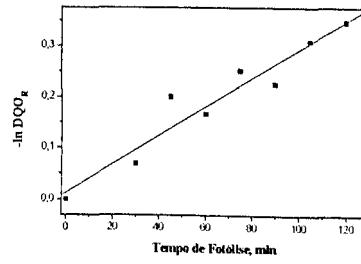
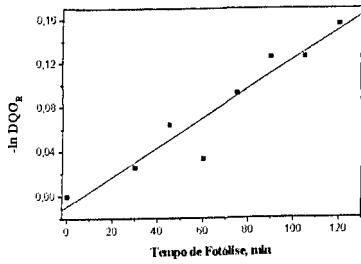


$$\text{pH} = 8,0 \pm 0,1; -\ln DQO_R = -0,0022 + 0,681t \text{ e } r^2 = 0,91873$$

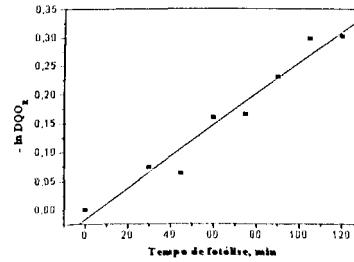
7.2.2 – Variação da temperatura para estimativa da k_{ap} para redução de DQO



$$T = 45,0 \pm 1,5; -\ln DQO_R = -0,04246 + 1,42 \times 10^{-3}t \text{ e } r^2 = 0,87077. \quad T = 50,0 \pm 1,5; -\ln DQO_R = 0,0068 + 1,40 \times 10^{-3}t \text{ e } r^2 = 0,93502$$

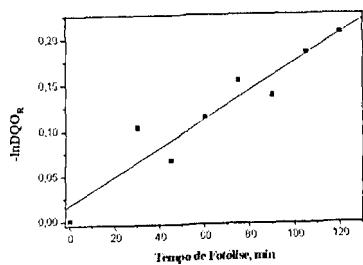


$$T = 60,0 \pm 1,5; -\ln DQO_R = -0,00937 + 1,33 \times 10^{-3}t \text{ e } r^2 = 0,95347. \quad T = 70,0 \pm 1,5; -\ln DQO_R = -0,01864 + 2,27 \times 10^{-3}t \text{ e } r^2 = 0,91681.$$

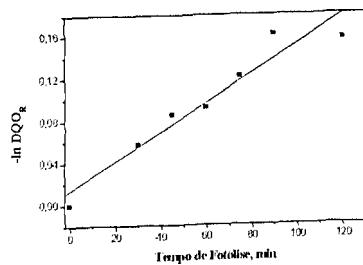
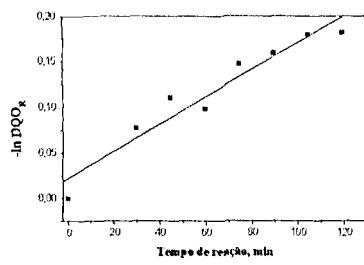


$$T = 80,0 \pm 1,5; -\ln DQO_R = -0,01679 + 2,72 \times 10^{-3}t \text{ e } r^2 = 0,97798$$

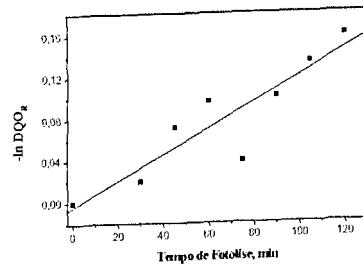
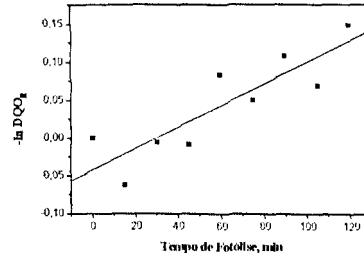
7.2.3 – Variação da $[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$ para a estimativa da k_{ap} para a redução de DQO



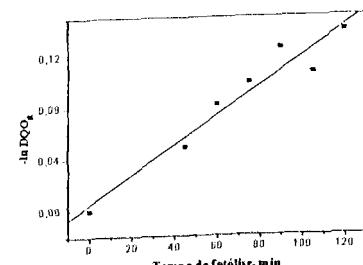
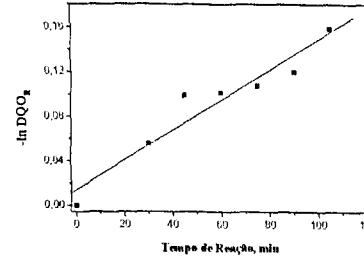
$[FeSO_4] = 10,0 \pm 0,1 \text{ mgL}^{-1}$; $-\ln DQO_R = -0,01776 + 1,55 \times 10^{-3}t$ e $-\ln DQO_R = 25,0 \pm 0,1 \text{ mgL}^{-1}$; $-\ln DQO_R = 0,02203 + 1,48t$ e o $r^2 = 0,9656$.
o $r^2 = 0,9482$.



$[FeSO_4] = 40,0 \pm 0,1 \text{ mgL}^{-1}$; $-\ln DQO_R = 0,0137 + 1,38 \times 10^{-3}t$ e o $[FeSO_4] = 50,0 \pm 0,1 \text{ mgL}^{-1}$; $-\ln DQO_R = -0,04246 + 0,142 \times 10^{-3}t$
 $r^2 = 0,9636$. e o $r^2 = 0,87077$.

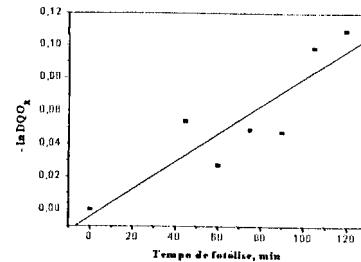
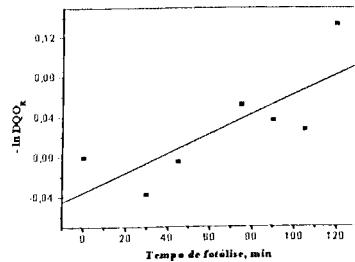


$[FeSO_4] = 60,0 \pm 0,1 \text{ mgL}^{-1}$; $-\ln DQO_R = -0,0453 + 1,53t$ e o $[FeSO_4] = 75,0 \pm 0,1 \text{ mgL}^{-1}$; $-\ln DQO_R = 0,01401 + 1,35 \times 10^{-3}t$ e o
 $r^2 = 0,90037$. $r^2 = 0,96206$.

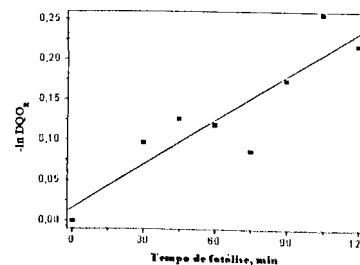
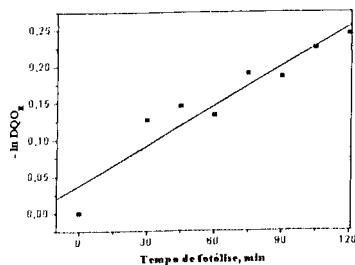


$[FeSO_4] = 90,0 \pm 0,1 \text{ mgL}^{-1}$; $-\ln DQO_R = 0,00471 + 1,14 \times 10^{-3}t$ e o $[FeSO_4] = 100,0 \pm 0,1 \text{ mgL}^{-1}$; $-\ln DQO_R = 0,01338 + 1,5t$ e o $r^2 = 0,96668$. $r^2 = 0,95218$.

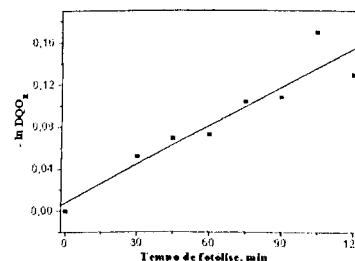
7.2.4 – Variação da $[H_2O_2]$ para a estimativa da k_{ap} para a redução de DQO



$[H_2O_2] = 2,0 \pm 0,1 \text{ mL}^{-1}$; $-\ln DQO_R = -0,03533 + 8,59 \times 10^{-4} \text{ e o } r^2 = 0,77375$.



$[H_2O_2] = 3,5 \pm 0,1 \text{ mL}^{-1}$; $-\ln DQO_R = 0,03822 + 1,240 \times 10^{-3} \text{ e o } r^2 = 0,94774$.



$[H_2O_2] = 5,0 \pm 0,1 \text{ mL}^{-1}$; $-\ln DQO_R = 0,00821 + 1,55 \times 10^{-4} \text{ e o } r^2 = 0,9415$.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Falbe, J.; Regitz, M.; *Rompp Chemie Lexikon*; Thieme Verlag, Bd. 6, 9. Aufl.; Stuttgart, New York; **1992**, 4993.
- [2] World Resources Institute, New York/Oxford, **1995**.
- [3] Kock, E.; in: Hauncher (ed), *Global Trends 1993/1994*; *Fischer Taschenbuchverlag*; Frankfurt; **1993**, 305.
- [4] Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M., *Chem. Rev.*; **93**, **1993**, 671.
- [5] Zioli, R.L., Jardim, W.F.; *Quím. Nova*, **1998**, **21**(3), 319.
- [6] Milow, B., Blanco, J., Fernández, P., Malato, S., Richter, C., Funken, K.H., Sattler, C., *REWAS 99 Proceedings*, San Sebastian, Spain, **1999**.
- [7] Ollis, D.F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; *Environ. Tech.*, **1991**, **25**, 1523.
- [8] Fox, M. A.; *Chemtech*, **1992**, **20**, 680.
- [9] Machado, A. E. H.; Xavier, T. P.; de Souza, D. R.; Miranda, J. A.; Duarte, E. T. F. M.; Ruggiero, R.; Oliveira, L.; Sattler, C.; *Solar Energy*, no prelo.
- [10] Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutszler, T., Malato, S., Maletzky, P.; *Cat. Today*, **1999**, **53**, 131.
- [11] Huston, P. L., Pignatello, J. J.; *Wat. Res.*, **1999**, **33**, 1238.

- [12] Machado, A.E.H., Miranda, J.A., Freitas, R.F., Duarte, E.T.F.M., Ferreira, L.F., Albuquerque, Y.D.T., Ruggiero, R., Sattler, C., Oliveira, L.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2003**, 155, 231.
- [13] Serpone, N., J.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1997**, 104, 1.
- [14] Saunamaki, R.; Sorvari, J.; *Nordic Pulp Pap. Res. J.*, **1992**, 3, 113.
- [15] Sánchez, L.; Peral, J.; X. Domenech; *App. Catal. B: Environ.*, **1998**, 19, 59.
- [16] Tanaka, K.; Abe, K.; Sheng, C. Y.; Hisanaga, T.; *Environ. Sci. Tech.*, **1992**, 26, 2534.
- [17] Fujishima, A, Rao, T. N., Tryk, D. A.; *J. Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev.*; **2000**, 1, 1.
- [18] Pignatello, J.J.; *Environ. Sci. Tech.* ; **1992**, 26, 944.
- [19] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.*, **95**, **1995**, 69.
- [20] Ollis, D. F.; Pelizzetti, E; Schiavello, M.; *Photochem. Conv. and Stor. of Sol. En.*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1991**.
- [21] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T.; *Chem. Rev.*; **1995**, 95, 735.
- [22] Hager, D. G.; *Waste Treat. Tech. Ser.*; **1990**, 2, 143.
- [23] Chen, R.; Pignatello, J. J.; *Sci. Tech.*; **1997**, 31, 2399.
- [24] Guittonneau, S.; de Laat, J.; Dore, M.; Duguet, J. P.; Bonnel, C.; *Rev. Sci. Eau*; **1998**, 1 (1-2), 35.

- [25] Doré, M.; *Lavoisier*; Paris; 1989.
- [26] Nicole, I.; de Laat, J.; Dore, M.; Duguet, J. P.; Bonnel, C.; *Wat. Res.*; 1990, 24(2), 157.
- [27] Peyton, G. R.; Ram, N. M.; Christman, R. F.; Cantor, K. P.; *Signif. and Treat. of Vol. Org. Comp. in Wat. Supp.*; Eds.; Lewis Publication; Chelsea, MI, 1990, 313.
- [28] Walling, C. H.; *Acc. Chem. Res.*; 1975, 8, 125.
- [29] Fox, M. A.; Dulay, M. T. *Chem. Rev.*, 1993, 93, 341.
- [30] Braun, A. M.; Viriot, M. L.; André, J. C.; Braun, A. M.; *Ind. Photochem.*; Eds.; CPIC-ENSIC: Nancy, France; 1990, A, 413.
- [31] Blanco, J.; Rodriguez, S. M.; *Sol. Detox.*; Chapter 8, part B, 24.
- [32] Peyton, G. R.; Glaze, W. H.; Zika, R. G.; Cooper, W. J.; *Amer. Chem. Soc.: Symposium Series* 327; Washington, DC; 1986, 76.
- [33] Glaze, W. H.; Kang, J. W.; Chapin, D. H.; *Oz. Sc. Eng.*; 1987, 9, 335.
- [34] Ikemizu, K.; Morooks, S.; Kato, Y. J.; *Journal Chem. Eng. Jap.*; 1987, 20(1), 77.
- [35] Peyton, G. R.; Glaze, W. H.; *Environ. Sci. Tech.*; 1988, 22(7), 761.
- [36] Morooka, S.; Kusakabe, K.; Hayashi, J.; Isomura, K.; Ikemizu, K.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 1988, 27, 2372.
- [37] Prat, C.; Vincente, M.; Esplugas, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 1990, 29, 349.

- [38] Staehelin, J.; Hoigné, J.; *Environ. Sci. Tech.*; **1985**, 19, 1206.
- [39] Khan, S. R.; Huang, C. R.; Bozelli, J. W.; *Environ. Prog.*; **1985**, 4(4), 229.
- [40] Francis, P. D.; *The Use of Ultrav. Light and Oz. to Remove Dissolve Organic Contaminants in Ultra Pure Water*; Report, M 2221; Electricity Council Research Centre; Capenhurst: Chester, England, **1998**.
- [41] Symmons, J. M.; Prengle, H. W.; Belhateche, D.; *Proc. An. Conf. Am. Wat. Works Ass.*; **1989**, part 2, 1403.
- [42] Symmons, J. M.; Prengle, H. W.; Belhateche, D.; *Proc. An. Conf. Am. Wat. Works Ass.*; **1990**, part 1, 895.
- [43] Sierka, R. A.; Amy, J. L.; *Oz. Sci. Eng.*; **1985**, 7, 47.
- [44] Paillard, H.; Brunet, R.; Doré, M.; *Oz. Sci. Eng.*; **1987**, 9, 391.
- [45] Peyton, G. R.; *Int. Conf. Physicochem. Biol. Detox. Haz. Wast.*; Lancaster, PA; **1998**, 1, 353.
- [46] Peyton, G. R.; Gee, C. S.; *Am. Chemi. Soc.: Adv. in Chem. Series 219*; Washington; **1989**.
- [47] Brunet, R.; Bourbigot, M. M.; Doré, M.; *Oz. Sci. Eng.*; **1984**, 6, 163.
- [48] Paillard, H.; Brunet, R.; Doré, M.; *Wat. Res.*; **1988**, 22(1), 91.
- [49] Glaze, W. H.; Kang, J. W.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **1989**, 28, 1573.

- [50] Duguet, J. P.; Bruchet, A.; Mallevialle, J.; *Wat. Sup.*; **1989**, 7, 115.
- [51] Zeff, J. D.; Leitis, E. U. S. Patent 4,792,407; **1988**.
- [52] Zeff, J. D.; Leitis, E. U. S. Patent 4,849,114; **1989**.
- [53] Wallace, J. L.; Vahadi, B.; Fernandes, J. B.; Boyden, B. H.; *Oz. Sci. Eng.*; **1988**, 10, 103.
- [54] *Ultrox International Ultrav. Rad./Oxid. Tech.*; NTIS publication no. PB91-129759; **1990**.
- [55] Zeff, J. D.; Barich, J. T.; *Symp. on Adv. Oxid. Proc. and Treat. of Contam. Wat. and Air*; Waste Water Tech. Center: Burlington, Ontario, Canadá; **1990**.
- [56] Barich, J. T.; Zeff, J. D.; *83rd An. Meet. and Exhib., Air and Water Manag. Ass.*; Pittsburgh, PA; **1990**, 2, 90.
- [57] Braun, A. M.; Pelizzetti, E.; Schiavello, M.; *Photoch. Conv. and Stor. of Sol. En.*; Eds.; Kluwer: Dordrecht; **1991**.
- [58] Duarte, E. T. F. M.; Xavier, T. P.; de Souza, D. R.; Miranda, J. A.; Machado, A. E. H.; Jung, C.; de Oliveira, L.; Sattler, C.; *Quím. Nova*; **2004**, submetido.
- [59] Gimenez, J.; Curcó, D.; Queral, M. A.; *Cat. Today*; **1999**, 54, 229.
- [60] Okatomo, K.; Yamamoto, Y.; Tanaka, H.; Tanaka, M.; Itaya, A.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **1985**, 58, 2015.
- [61] Carey, J. H.; Lawrence, J.; Tosine, H. M.; *Bull. Environ. Contam. Tox.*; **1976**, 16, 697.

- [62] Hsiao, C. Y.; Lee, C. L.; Ollis, D. F.; *J. Cat.*; **1983**, *82*, 418.
- [63] Pruden, A. L.; Ollis, D. F.; *Environ. Sci. Tech.*; **1983**, *17*, 628.
- [64] Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N.; In *Photocat.: Fundam. and Appl.*; Serpone, N.; Pelizzetti, E.; Eds. Wiley: New York; **1989**, 603.
- [65] Al-Sayyad, G.; D'Oliveira, J. C.; Pichat, P.; *J. Photochem. and Photob.*; **1991**, *A58*, 99.
- [66] Kraeutler, B.; Bard, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1978**, *100*, 4317.
- [67] Fox, M. A.; *Am. Chem. Soc. Nat. Meet.*; Book of Abstracts; San Francisco, CA, Spring; **1992**; American Chemical Society: Washington, DC, **1992**.
- [68] Machado, A.E.H., de Miranda, J.A., Sattler, C., De Oliveira, L., *Pedido de Patente, Depósito no INPI PI 0300950-3*, **2003**.
- [69] Texier, I.; Giannotti, C.; Malato, S.; Richter, C.; Delaire, J.; *Cat. Today*; **1999**, *54*, 297.
- [70] Serpone, N.; In *Photochem. En. Conv.*; Norris, J. R.; Meisel, D.; Eds; Elsevier: Amsterdam, **1989**, 297.
- [71] Aguado, M. A.; Gimenez, J.; Cervera-March, S.; *Chem. Eng. Commun.*; **1991**, *104*, 71.
- [72] Serpone, N.; Lawless, D.; Terzian, R.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; In *Photochem. Conv. and Stor. of Sol. En.*; Pelizzetti, E.; Schiavello, M.; Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrech; **1991**, 451.
- [73] Matthews, R. W.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*; **1989**, *85*(6), 1291.

- [74] Pelizzetti, E.; Barbeni, M.; Pramauro, E.; Borgarello, E.; Serpone, N.; Jamieson, M. A.; Huang, C. P.; *Chim. Ind.*; **1985**, 67, (11), 623.
- [75] Matthews, R. W.; *Sun World*; **1985**, 9(1), 3.
- [76] Pelizzetti, E.; Minero, C.; Pramauro, E.; Barbeni, M.; Maurino, V.; Tosato, M.; *Chim. Ind.*; **1987**,
- [77] Alpert, D. J.; Sprung, J. L.; Pacheco, J. E.; Prairie, M. R.; Reilly, H. E.; In *5th IEA Symp. on Sol. High Temp. Tech.*; Davos, **1990**.
- [78] Matthews, R. W.; *Wat. Res.*; **1991**, 25(10), 1169.
- [79] Fox, M. A.; *Acc. Chem. Res.*; **1983**, 16, 314.
- [80] Bard, A. J.; *J. Phys. Chem.*; **1982**, 82, 172.
- [81] Zafiriou, O. C.; *Environ. Sci. Tech.*; **1984**, 18, 358.
- [82] Fox, M. A.; Draper, R. B.; Dulay, M.; O'Shea, K.; In *Photochem. Conv. and Stor. of Sol. En.*; Pelizzetti, E.; Schiavello, M.; Eds. Kluwer: Dordrecht; **1991**, 323.
- [83] Pichat, P.; In *Photochem. Conv. and Stor. of Sol. En.*; Pelizzetti, E.; Schiavello, M.; Eds. Kluwer, Dordrecht; **1991**, 277.
- [84] Tanaka, K.; Hisanaga, T.; Harada, K.; *New J. Chem.*; **1989**, 13 (1), 5.
- [85] Augugliaro, V.; Davi, E.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Sclafani, A.; *App. Cat.*; **1990**, 65, 101.
- [86] Abdullah, M.; Low, G. K. C.; Matthews, R. W.; *J. Phys. Chem.*; **1990**, 94 (17), 6820.

- [87] Palmisano, L.; Augugliaro, V.; Schiavello, M.; Sclafani, A.; *J. Mol. Cat.*; **1989**, 56, 284.
- [88] Tseng, J.; Huang, C. P.; In *Em. Tech. in Haz. Waste*; Tedder, D. W.; Pohland, F. G.; Eds. Am. Chem. Soc.: Washington, DC; **1990**, Chap. 2, 12.
- [89] Wei, T. Y.; Wan, C. C.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; **1991**, 30(6), 1293.
- [90] Martyanov, I. N.; Savinov, E. N.; Parmon, V. N.; *J. of Photochem. of Photob.*; **1997**, 107, 227.
- [91] Takahashi, N.; Ito, M.; Mikami, N.; Matsuda, T.; Miyamoto, J.; *J. Pest. Sci.*; **1988**, 13, 429.
- [92] Muszkat, L.; Bir, L.; Feigelson, L.; *J. Photochem. and Photob. A: Chemistry*; **1995**, 87, 85.
- [93] Vidal, A.; Díaz, A. I.; Hraiki, El; Romero, M.; Muguruza, I.; Senhaji, F.; González, J.; *Cat. Today*; **1999**, 283.
- [94] Guillard, C.; Amalric, C.; Pichat, P.; In *Meet. of the French Photochem. Group*; Paris, 1992.
- [95] Fenton, H. J. H.; *Journal Chemical Society*; **1894**, 65, 899.
- [96] Sarria, V.; Kenfack, S.; Guillod, O.; Pulgarin, C.; *J. of Photochem. of Photob. A: Chem.*; **2003**, 159, 89.
- [97] Torrades, F.; Pérez, M.; Mansilla, H. D.; Peral, J.; *Chem.*; **2003**, 53, 1211.
- [98] Goi, A.; Trapido, M.; *Chem.*; **2002**, 46, 913.

- [99] Pérez, M.; Torrades, F.; García Hortal, J. A.; Domenech, X; Peral, J.; *Photochem. and Photob. A: Chem.*, **1997**, 109, 281.
- [100] Kiwi, J.; Pulgarin, C.; Peringer, P.; *App. Cat. B: Environ. I*; **1994**, 3, 335.
- [101] Eliminación de contaminantes por foto catalisis heterogénea, Cooperación Iberoamerican, **1995**.
- [102] De Laat, J.; Gallard, H.; *Environ. Sci. Tech.*; **1999**, 33, 2726.
- [103] Barb. W. G.; Baxendale, J. H.; George, P.; Hargrave, K. R.; *Trans. Faraday Soc.*; **1959**, 55, 79.
- [104] Walling, C.; Weil, T.; *Internat. J. Chem. Kin.*; **1974**, 6, 507.
- [105] Feng, J.; Hu, X.; Yue, P. L.; Zhu, H. Y.; Lu, G. Q.; Discoloration and mineralization of reactive red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction; *Wat. Res.*; **37**, **2003**, 3776.
- [106] Faust, B. C.; Hoigne, J.; Photolysis of Fe (III) – hydroxyl complexes as sources of OH radical in clouds, fog, and rain; *Atm. Environ.*; **1990**, 24A, 79.
- [107] Benkelberg, H. J.; Warneck, P.; *J. Phy. Chem.*; **1995**, 99, 5214.
- [108] Balzani, V.; Carassiti, V.; Photochemistry of coordination compounds; *Aca. Press, New York*; **1970**, p. 432.
- [109] Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J.R.; Cater, S.R.; *J. Ad. Oxid. Tech.*; **1996**, 1, 18.
- [110] Walling, C.; Goosen, A.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1973**, 95, 2987.

- [111] Kang, S. F.; Chang, H. M.; *Wat. Sci. Tech.*; **1997**, 36(12), 215.
- [112] Bossmann, S. H.; Oliveros, E.; Gob, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E. P.; Payawan, L.; Straub, M.; Worner, M.; Braun, A. M.; *J. Phy. Chem.*; **1998**, 102, 5542.
- [113] Sagawe, G.; Lehnard, A.; Lubber, M.; Bahnemann, D.; *Helv. Chim. Acta*; **2001**, 84, 3742.
- [114] Sun, Y.; Pignatello, J. J.; *Environ. Sci. Tech.*; **1993**, 27, 304.
- [115] Castinini, C.; Sarakha, M.; Mailhot, G.; Bolte, M.; *The Sci. of the Total Environ.*; **2002**, in press.
- [116] Krutzler, T.; Fallmann, H.; Maletzky, P.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J.; *Cat. Today*; **1999**, 54, 321.
- [117] Sarria, V.; Deront, M.; Péringer, P.; Pulgarin, C.; *App. Cat. B: Environ.*; **2003**, 40, 231.
- [118] Fernandez, J.; Bandara, J.; Lopez, A.; Albers, P.; Kiwi, J.; *Chem. Commun.*; **1998**, 1493.
- [119] Malezky, P.; Bauer, R.; Lahnsteiner, J.; Pouresmael, B.; *Chem.*; **1999**, 38, 2315.
- [120] Faust, B. C.; Zepp, R. G.; *Environ. Sci. Tech.*; **1993**, 27, 2517.
- [121] Feng, W.; Nansheng, D.; *Chem.*; **2000**, 41, 1137.
- [122] Zeep, R. G.; Faust, B. C.; Hoigné, J.; *Environ. Sci. Tech.*; **1992**, 26, 313.
- [123] Huston, P. L.; Pignatello, J. J.; *Environ. Sci. Tech.*; **1996**, 30, 3457.

- [124] Hatchard, C. G.; Parker, C. A.; *Proc. Royal. Soc.*, 1956, A235, 518.
- [125] Lee, Y.; Joonseon, J.; Lee, C.; Kim, S.; Yoon, J.; Influence de various reaction parameters on 2,4 – D removal in photo/ferrioxalate/H₂O₂ process; *Chem.*, 51, 2003, 901.
- [126] Safarzadeh-Amir, A.; Bolton, J. R.; Carter, S. R.; *Sol. En.*; 1996, 56, 439.
- [127] Pignatello, J.J.; Liu, D.; Huston, P.; *Environ. Sci. Tech.*; 1999, 33, 1832.
- [128] Nogueira, R. F. P.; Guimarães, J. R.; *Wat. Res.*, 2000, 34, 895.
- [129] Nogueira, R. F. P.; Modé, D. F.; *Ecl. Quím.*; n. especial São Paulo, 2002, 27.
- [130] Kiwi, J.; Purgarin, C.; Peringer, P.; Gratzel, M.; *App. Cat. B: Environ.*, 1993, 3, 85.
- [131] Moore, W. J.; *Físico-Química*; Trad. Cesar, H. L.; 1968, 298.
- [132] Atkins, P. W.; *Físico-Química*; Trad. Macedo, H.; 6^º Ed. Vol. 3; 1997, 36.
- [133] Mahan, B. M.; Myers, R. J.; *Química um curso universitário*; Trad. 4º edição, Ed. Edgard Blucher LTDA; 1998.
- [134] Russel, J. B.; *Química Geral*; Trad. 2º edição, Ed. Pearson Education do Brasil; 1994, Volume 2.
- [135] Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C.; *App. Cat. B: Environm. Rev.*; 2002, 37, 1.
- [136] Pacheco, J.; Praire, M.; Yellowhorse, L.; *Sol. En.*; 1991, 91, 275.

- [137] Turchi, C. S.; Mehos, M. S.; *Chem. Oxid.*; **1994**, 2, 301.
- [138] Blanco, J.; Malato, S.; Sanchez, M.; Vidal, A.; Sánchez, B.; In: *Proceed. of the ISES Sol. World Cong.*; Denver, USA, Pergamon Press, Oxford; **1991**, 2097.
- [139] Alfano, O. M.; Bahnemann, Cassano, A. E.; Dillert, D. Goslich, R.; *Cat. Today*; **2000**, 58, 199.
- [140] Blanco, J.; Malato, S.; In: *Procee. of the 6th Intern. Symp. On Sol. Therm. Concentr. Tech.*; Mojacar, Spain, CIEMAT, Madrid, **1992**, 1183.
- [141] Goslich, R.; Dillert, R.; Bahnemann, D.; *Wat. Res.*; **1997**, 35(4), 207.
- [142] Blanco, J.; Malato, S.; Bahnemann, D.; Bockelman. D.; Weichgrebe, D.; Carmona, F.; Martinez, F.; In: *O. Popel, S. Fris, E. Shchedrova (Eds), Procee. of the of 7th Intern. Symp. on Sol. Therm. Concent. Tech.*; Moscow, Russia, Institute for High Temperature of Russian Academy of Scince (IVTAN), **1994**, 468.
- [143] Dillert, R.; Cassano, A. E.; Goslich, R.; Bahnemann, D.; *Catal. Today*; **1999**, 54, 267.
- [144] Giménez, J.; Curcó, D.; Marco, P.; *Wat. Sci. Tech.*; **1997**, 35(4), 207.
- [145] Ajona, J. A.; Vidal, A.; *Sol. Energy*; **2000**, 68(1), 109.
- [146] *DR 4000 Spectrophometer Handbook*, **1995**, 465.
- [147] Bidja R. J.; *Chem. Engin. Prog.*; **1995**, 91(12), 62.
- [148] Chamarro, E.; Marco, A.; Esplugas, S.; *Wat. Res.*; **2001**, 35(4), 1047.

[149] Barros, B. N.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*; Ed. da Unicamp; **2001**.

[150] Vogel, A. I.; *Química Analítica Quantitativa*; 5º Ed.; Ed. Mestre Jou; **1995**, 95.

[151] Atkins, P. W.; *Físico-Química*; Trad. Macedo, H.; 6º Ed. Vol. 1, **1997**, 52.

[152] Castellan, G. W.; *Físico-Química*; Trad. Guimarães, L. C.; 1º Ed. Vol. 2, **1973**, 865.

[153] Pérez, M.; Torrades, F.; Domenesch, X.; Peral, J.; *Wat. Res.*, **2002**, 36, 2703.

[154] Pérez, M.; Torrades, F.; Garcia-Hortal, J. A. Domènec, X.; Peral, J.; *App. Cat. B: Environ.*; **2002**, 36, 63.

[155] Resolução CONAMA nº 20, 18/06/86.

[156] Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J.; *Cat. Today*, **1999**, 54, 309.

[157] de Souza, D. R.; Xavier, T. P.; Freitas, R. F.; Duarte, E. T. F. M; de Miranda, J. A.; Ruggiero, R.; de Oliveira, L.; Machado, A. E. H.; Sattler, C.; *2º Enc. sobre aplic. amb. de POA*; Campinas – SP, **2003**, POA 08.

[158] Machado, A. E. H.; de Souza, D. R.; Sattler, C.; de Miranda, J. A.; de Oliveira, L.; *Resultados não publicados*, **2004**.