

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de
Processos Oxidativos Avançados**

Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira

**Campinas
Junho/2002**

UNICAMP

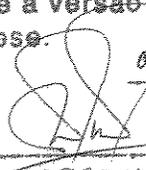
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL

Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados

Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

Tese de Doutorado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

Atesto que esta é a versão definitiva
da dissertação/tese. 02/08/02
Prof. Dr. 
Matrícula: 098744

Campinas, SP

Junho/2002

ii

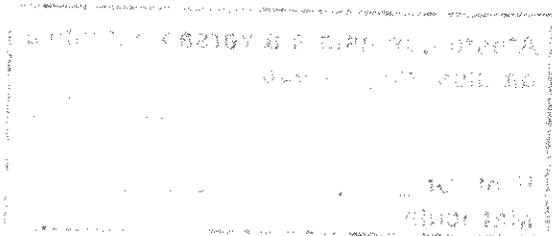
UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

T235e Teixeira, Cláudia Poli de Almeida Barêa
 Estudo comparativo de tipos diferentes de processos
 oxidativos avançados / Cláudia Poli de Almeida Barêa
 Teixeira. --Campinas, SP: [s.n.], 2002.

 Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.

 1. Dióxido de titânio. 2. Ozônio. 3. Radiação
 ultravioleta. 4. Água oxigenada. I. Jardim, Wilson de
 Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL

Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados

Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira

Tese de Doutorado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:

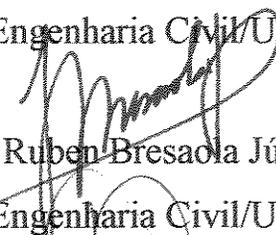

Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Presidente e Orientador

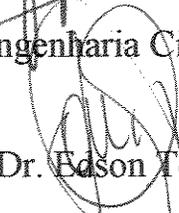
Faculdade de Engenharia Civil/UNICAMP


Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Faculdade de Engenharia Civil/UNICAMP


Prof. Dr. Ruben Bresaola Júnior

Faculdade de Engenharia Civil/UNICAMP


Prof. Dr. Edson Tomaz

Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP


Prof.ª Dr.ª Maria Cristina Canela

Laboratório de Ciências Químicas/UENF

Campinas, 14 de Junho de 2002

176272002

Dedicatória

Ao meu pai Guilherme, exemplo de determinação, coragem, e humildade. A ele, o grande responsável por tudo o que sou ...

À minha mãe Ivelise, pela sua grande sabedoria, honestidade e pelo espírito de luta que fez dela a vencedora que é hoje...

Dedicatória

Ao meu marido Elder, por tudo o que ele é... uma das melhores pessoas que eu conheço e, com certeza, minha melhor escolha...

À minha filha Gabriela, por tanto amor...

Agradecimento

À Deus...

Que faz da minha vida uma chuva de
bênçãos...

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim, por ter orientado este trabalho e por depositar em mim, sempre, tanta confiança.

Aos meus grandes amigos Beto, Cristina, Ileana, Magye, Maurice, Patrícia, Paulão, Paulinho, Sandra, Sérgio e Silvana, pela amizade sincera, leal e descontraída, que torna minha vida ainda melhor.

À Roberta, por uma vida toda de amizade.

A todas as pessoas com quem eu trabalhei no IQ: Andréa, Bitão, Carlos Fidélis, Carlos Furtado, Celeste, Cristina, Daniela, Emerson, Eraldo, Fernanda, Fernando Rodrigo, Fernando Yonehara, Gilberto, Gilmar, Gislaine, Ismael, Lorena, Márcia, Marta, Raquel, Pedro, Roberta, Rosana, Xaulim pela convivência sempre tão agradável durante todo esse tempo de trabalho.

Aos professores do Instituto de Química da UNICAMP Célio, Ivo e Jarbas, aos professores do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP Bresola, Bruno, Carlos Gomes, Edson, Eglé, Emília, Feijó, Rosely e Tuca, e aos professores da Faculdade de Engenharia Química Edson e Oswaldir, pela colaboração.

Aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, mas principalmente ao Fontana e ao Mário, por terem me ajudado nas diversas etapas do meu trabalho, sempre com disposição e alegria.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Civil da UNICAMP, mas principalmente à Paula, por ter me auxiliado sempre que precisei.

Aos proprietários da Tech Filter, Bruno, Elio e Tiago, pela doação do primeiro reator fotoquímico industrial utilizado no nosso laboratório.

À Degussa Brasil pela doação de reagentes ao nosso laboratório e ao Jader, especificamente, pela parceria durante o decorrer do trabalho.

Às diversas empresas que cederam seus efluentes para que eles fossem testados frente aos vários tratamentos.

A FAPESP, por ter me concedido uma Bolsa de Doutorado (Processo nº 97/13053-0).

Índice

	Página
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xix
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	xxi
Resumo.....	xxiii
1 – Introdução.....	1
2 – Objetivos.....	5
3 - Revisão bibliográfica.....	7
3.1 – Histórico.....	7
3.2 - Processos convencionais de tratamento de efluentes.....	9
3.3 - Processos Oxidativos Avançados.....	10
3.3.1 - Dióxido de Titânio.....	11
3.3.2 - H ₂ O ₂	14
3.3.2.1 – H ₂ O ₂ /UV.....	15
3.3.2.2 - H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (reagente de Fenton).....	16
3.3.2.3 - H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (foto-Fenton).....	17
3.3.3 – Ozônio.....	18
3.3.3.1 - O ₃ /UV.....	19
3.3.3.2 - O ₃ /H ₂ O ₂	20
3.3.3.3 - O ₃ /OH ⁻	20
3.3.4 – Radiação ultravioleta.....	21
3.3.5 - Processos Combinados.....	22
3.4 – Fenóis.....	23
3.5 – Parâmetros de monitoramento dos Processos Oxidativos Avançados.....	25
3.6 - Parâmetros que influenciam os processos de degradação.....	28
3.7 – Reatores.....	30
3.8 - Avaliação dos Processos Oxidativos Avançados.....	30
3.9 - Aplicação dos Processos Oxidativos Avançados.....	33
4 - Materiais e Métodos.....	35

4.1 – Reagentes.....	35
4.2 – Equipamentos.....	36
4.3 – O reator fotoquímico.....	36
4.3.1 - Reator fotoquímico com leito fluidizado.....	37
4.3.2 - Reator fotoquímico com leito fixo.....	39
4.4 – Os ensaios de degradação.....	40
4.4.1 - Parte 1: Comparação de diferentes POA na degradação de fenol.....	41
4.4.2 - Parte 2: A hidrodinâmica do reator.....	43
4.4.3 - Parte 3: Reator operando com alimentação contínua.....	45
4.5 – Procedimentos experimentais.....	47
4.5.1 – O processo de adsorção do TiO_2	47
4.5.2 – Determinação da concentração de ozônio.....	48
4.5.3 – Determinação da concentração de Carbono Orgânico Dissolvido.....	49
4.5.4 – Determinação da concentração de H_2O_2	50
4.5.5 – Determinação da absorbância.....	50
4.5.6 – Determinação da concentração de BTX.....	50
5 - Resultados e Discussão.....	53
5.1 - Parte 1: Comparação de diferentes POA na degradação de fenol.....	53
5.1.1 – Ensaios preliminares para controle.....	54
5.1.2 - Avaliação da contribuição do H_2O_2	56
5.1.3 - Avaliação da contribuição do reagente de Fenton.....	60
5.1.4 - Avaliação da contribuição do ozônio.....	63
5.1.5 – Comparação de diferentes processos utilizando combinações entre H_2O_2 , O_3 , TiO_2 , reagente de Fenton e radiação UV na degradação de fenol.....	65
5.1.6 – Quantificação da remoção de fenol e insumos necessários para os processos descritos.....	73
5.2 - Parte 2: A hidrodinâmica do reator.....	76
5.2.1 - Avaliação do Sistema Homogêneo.....	77
5.2.1.1 - Os ensaios de degradação.....	77
5.2.1.2 - Monitoração da absorbância da solução e da concentração de H_2O_2	81
5.2.1.3 - Análise de custo.....	83

5.2.1.4 - Relação entre tamanho de reservatório e tempo de degradação.....	84
5.2.1.5 - Ensaio adicionais.....	86
5.2.2 - Avaliação do Sistema Heterogêneo.....	88
5.2.2.1 - Os ensaios de degradação.....	88
5.2.2.2 - Comparação entre o catalisador TiO ₂ adsorvido no cilindro e nas hastes	89
5.2.2.3 - Mudança na vazão de recirculação.....	90
5.2.2.4 - Mudança no reservatório e comparação com os sistemas homogêneos...	92
5.3 – Parte 3: Reator Completamente Misturado com Alimentação Contínua.....	95
6 – Conclusões.....	101
7 – Trabalhos Futuros.....	105
8 – Anexo – Estudos de caso utilizando POA.....	107
8.1 – Estudo de caso 1.....	108
8.1.1 – Caracterização do efluente.....	108
8.1.2 – Ensaio de tratabilidade.....	109
8.1.3 – Ensaio respirométricos.....	111
8.1.4 – Estimativa dos insumos envolvidos no processo.....	112
8.1.5 – Conclusões.....	113
8.2 – Estudo de caso 2.....	114
8.2.1 – Caracterização do efluente.....	114
8.2.2 – Ensaio de tratabilidade.....	114
8.2.3 – Estimativa dos insumos envolvidos no processo.....	116
8.2.4 – Conclusões.....	117
8.3 – Estudo de caso 3.....	117
8.3.1 – Caracterização do efluente.....	117
8.3.2 – Ensaio de tratabilidade.....	118
8.3.3 – Estimativa dos insumos envolvidos no processo.....	120
8.3.4 – Conclusões.....	121
8.4 – Estudo de caso 4.....	122
8.4.1 – Caracterização do efluente.....	122
8.4.2 – Ensaio de tratabilidade.....	122
8.4.3 – Estimativa dos insumos envolvidos no processo.....	125

8.4.4 – Conclusões.....	125
8.5 – Estudo de caso 5.....	126
8.5.1 – Caracterização do efluente.....	126
8.5.2 – Ensaios de tratabilidade.....	126
8.5.3 – Estimativa dos insumos envolvidos no processo.....	135
8.5.4 – Conclusões.....	136
8.6 – Estudo de caso 6.....	137
8.6.1 – Caracterização do efluente.....	137
8.6.2 – Ensaios de tratabilidade.....	137
8.6.3 – Estimativa dos insumos envolvidos no processo.....	139
8.6.4 – Conclusões.....	140
8.7 – Estudo de caso 7.....	140
8.7.1 – Caracterização do efluente.....	140
8.7.2 – Ensaios de tratabilidade.....	141
8.7.3 – Estimativa dos insumos envolvidos no processo.....	146
8.7.4 – Conclusões.....	146
8.8 – Estudo de caso 8.....	147
8.8.1 – Caracterização do efluente.....	147
8.8.2 – Ensaios de tratabilidade.....	147
8.8.3 – Estimativa dos insumos envolvidos no processo.....	149
8.8.4 – Conclusões.....	150
9 – Referências Bibliográficas.....	151
Abstract.....	165

Lista de Figuras

	Página
FIGURA – 4.1 - Foto do reator fotoquímico utilizado neste trabalho, com as mangueiras para entrada e saída da solução a ser tratada e o painel de controle da fonte luminosa.....	37
FIGURA – 4.2 - Fotos do ensaio de fluidização utilizando partículas de vidro de 0,5 a 0,9 mm de diâmetro e uma vazão de alimentação de 175 ml.min ⁻¹ : (a) leito em repouso e (b) leito fluidizado.....	38
FIGURA – 4.3 - Fotos de duas formas diferentes do suporte da camada do fotocatalisador TiO ₂ no reator fotoquímico; (a) em um conjunto de hastes de vidro e (b) em um cilindro de vidro.....	40
FIGURA – 4.4 - Fotos do cilindro de vidro inserido no reator fotoquímico de aço inox (a) sem a presença de anteparos e (b) com a presença dos anteparos.....	40
FIGURA – 4.5 - Foto da montagem experimental utilizada na Parte 1 – Comparação de diferentes POA na degradação de fenol.....	42
FIGURA – 4.6 - Foto da montagem experimental utilizada na Parte 2 – A hidrodinâmica do reator.....	44
FIGURA – 4.7 - Foto da montagem experimental utilizada na Parte 3 – Reator operando com alimentação contínua.....	46
FIGURA – 5.1 - Esquema simplificado dos ensaios realizados na Parte 1 – Comparação de diferentes POA na degradação de fenol.....	54
FIGURA – 5.2 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, causada pela evaporação, fotólise e degradação por H ₂ O ₂ , de fenol em uma solução com C _{COD} = 100 mgC.L ⁻¹	55
FIGURA – 5.3 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, causada pela adição de peróxido de hidrogênio em 3 diferentes concentrações (300, 600 e 1.200 mg.L ⁻¹) em conjunto com UV na degradação de fenol em uma solução com C _{COD} =100mgC.L ⁻¹	57

FIGURA – 5.4 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, causada pela adição de 1.200 mg.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ de forma única, no início da reação, ou de forma intermitente, com 3 adições de 400 mg.L ⁻¹ , em conjunto com UV, na degradação de fenol em uma solução com C _{COD} = 100 mgC.L ⁻¹	60
FIGURA – 5.5 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, utilizando o processo foto-Fenton, com C _{H₂O₂} = 300 mg.L ⁻¹ e diferentes concentrações de Fe ²⁺ , na degradação de fenol em uma solução com C _{COD} = 100 mgC.L ⁻¹	61
FIGURA – 5.6 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, causado pela adição de ozônio em meio básico (pH = 11) e ácido (pH = 3), na presença e na ausência de UV, na degradação de fenol em uma solução com C _{COD} = 100 mgC.L ⁻¹	64
FIGURA – 5.7 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, para os processos UV/ TiO ₂ , UV/ H ₂ O ₂ e UV/ TiO ₂ / H ₂ O ₂ e TiO ₂ /Foto-Fenton na degradação de fenol em uma solução com C _{COD} = 100 mgC.L ⁻¹	66
FIGURA – 5.8 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, para os processos O ₃ /UV/ H ₂ O ₂ , O ₃ /UV/Fenton, UV/ H ₂ O ₂ , UV/O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ e O ₃ /Fenton na degradação de fenol em uma solução com C _{COD} = 100 mgC.L ⁻¹	69
FIGURA – 5.9 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, para os processos TiO ₂ , TiO ₂ /UV, TiO ₂ / O ₃ , TiO ₂ / H ₂ O ₂ , TiO ₂ /Fenton, TiO ₂ / O ₃ / H ₂ O ₂ , TiO ₂ / O ₃ /Fenton na degradação de fenol em uma solução com C _{COD} = 100 mgC.L ⁻¹	71
FIGURA – 5.10 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, para os processos TiO ₂ /Fenton/UV/ O ₃ e TiO ₂ /UV/ O ₃ na degradação de fenol em uma solução com C _{COD} = 100 mgC.L ⁻¹	72

FIGURA – 5.11 - Esquema simplificado dos ensaios realizados na Parte 2 – A hidrodinâmica do reator.....	76
FIGURA – 5.12 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{COD} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, com 600 mg.L^{-1} de H_2O_2 , UV e vazão de recirculação variada.....	78
FIGURA – 5.13 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{COD} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, com 300 mg.L^{-1} de H_2O_2 , UV e vazão de recirculação variada.....	78
FIGURA – 5.14 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 22,5 L de solução de fenol com $C_{COD} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, com vazão de recirculação de 22L.min^{-1} , concentração de H_2O_2 variada e UV.....	79
FIGURA – 5.15 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 45 L de solução de fenol com $C_{COD} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, com vazão de recirculação de 22L.min^{-1} , concentração de H_2O_2 variada e UV.....	79
FIGURA – 5.16 - Monitoramento da absorbância ($\lambda=254 \text{ nm}$) e da concentração relativa de H_2O_2 (C/C_0) para ensaios com volume de 6,75 L de solução de fenol com $C_{COD} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, vazão de recirculação de 22L.min^{-1} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300$ e de 600 mg.L^{-1} e UV.....	82
FIGURA – 5.17 - Monitoramento da absorbância ($\lambda=254 \text{ nm}$) e da concentração relativa de H_2O_2 (C/C_0) para ensaios com volume de 6,75 e 22,5 L de solução de fenol com $C_{COD} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, vazão de recirculação de 22L.min^{-1} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300 \text{ mg.L}^{-1}$ e UV.....	82
FIGURA – 5.18 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 22,5 L de solução de fenol com $C_{COD} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, em diferentes condições.....	87

FIGURA – 5.19 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, com 300 mg.L^{-1} de H_2O_2 , vazão de recirculação de 8 L.min^{-1} e UV, em que o TiO_2 está presente nas hastes ou no cilindro interno.....	90
FIGURA – 5.20 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, com 300 mg.L^{-1} de H_2O_2 , UV, vazão de recirculação variada e TiO_2 no cilindro.....	91
FIGURA – 5.21 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, com 300 mg.L^{-1} de H_2O_2 , UV, vazão de recirculação variada e TiO_2 nas hastes.....	91
FIGURA – 5.22 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, vazão de recirculação de 8 L.min^{-1} e demais condições variadas.....	93
FIGURA – 5.23 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, vazão de recirculação de 22 L.min^{-1} e demais condições variadas.....	93
FIGURA – 5.24 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 22,5 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, vazão de recirculação de 22 L.min^{-1} e demais condições variadas.....	94
FIGURA – 5.25 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 45 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, vazão de recirculação de 22 L.min^{-1} e demais condições variadas.....	94

FIGURA – 5.26 - Esquema simplificado dos ensaios realizados na Parte 3 – Reator Completamente Misturado com Alimentação Contínua.....	96
FIGURA – 5.27 - Variação da porcentagem de degradação de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$ em função da vazão de alimentação/descarte para o reator completamente misturado com alimentação contínua, com diferentes vazões de alimentação e com duas concentrações de H_2O_2 (300 e 600 mg.L^{-1}).....	97
FIGURA – 5.28 - Variação da porcentagem de degradação de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$ em função do tempo espacial para o reator operando com recirculação e alimentação contínua, com duas diferentes concentrações de H_2O_2 (300 e 600 mg.L^{-1}).....	100
FIGURA – 8.1 - Variação da porcentagem de degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente em função do tempo de ensaio para o experimento utilizando o processo foto-Fenton no sobrenadante, após a acidificação e decantação.....	111
FIGURA – 8.2 - Variação da porcentagem de degradação dos compostos orgânicos presentes nos efluentes 1, 2 e 3 em função do tempo de ensaio para os experimentos utilizando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	115
FIGURA – 8.3 - Variação da porcentagem de degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente em função do tempo de ensaio para o experimento utilizando os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton no efluente.....	119
FIGURA – 8.4 - Foto da amostra bruta (esquerda) e após o tratamento fotocatalítico (direita).....	120
FIGURA – 8.5 - Foto dos efluentes bruto, destilado e tratado, respectivamente, da esquerda para a direita.....	124
FIGURA – 8.6 - Foto do efluente bruto (1), após o tratamento com Fenton (2) e após neutralização e precipitação (3).....	132

FIGURA – 8.7	Foto da amostra bruta (esquerda) e após o tratamento fotocatalítico (direita).....	139
FIGURA – 8.8	Foto da amostra bruta, amostra tratada com o reagente de Fenton e com H ₂ O ₂ , respectivamente, da esquerda para a direita.....	143
FIGURA – 8.9	Foto da amostra bruta (esquerda) e tratada com Foto-Fenton (direita)	145
FIGURA – 8.10 -	Foto do sólido formado durante o processo.....	145

Lista de Tabelas

	Página
TABELA – 4.1 - Reagentes utilizados.....	35
TABELA – 4.2 - Planejamento dos ensaios de degradação utilizando oxidante único ou combinados entre si.....	41
TABELA – 4.3 - Variação no tamanho dos tanques de armazenamento.....	45
TABELA – 5.1 - Condições dos ensaios utilizando a combinação de H ₂ O ₂ , O ₃ , TiO ₂ , reagente de Fenton e radiação UV na degradação de fenol.....	65
TABELA – 5.2 - Insumos necessários para os processos descritos na primeira parte do trabalho e quantificação da remoção de fenol.....	75
TABELA – 5.3 - Custos envolvidos nos processos de degradação.....	83
TABELA – 5.4 - Tempo de degradação para reservatórios maiores	85
TABELA – 5.5 - Degradação de fenol obtida e cálculo de EE/O utilizando o Reator Completamente Misturado com Alimentação Contínua com diferentes vazões de alimentação/descarte de fenol.....	96
TABELA – 5.6 - Comparação entre o sistema operando com alimentação contínua e em recirculação.....	99
TABELA – 8.1 - Caracterização do efluente.....	108
TABELA – 8.2 - Caracterização dos efluentes.....	114
TABELA – 8.3 - Condições experimentais e resultados dos ensaios de degradação.....	115
TABELA – 8.4 - Caracterização dos efluentes.....	122
TABELA – 8.5 - Condições experimentais e resultados dos ensaios de degradação com o processo Foto-Fenton do efluente destilado.....	123
TABELA – 8.6 - Resultados do ensaio de degradação com o processo Fenton do efluente destilado.....	125
TABELA – 8.7 - Resultados do ensaio de degradação com o processo foto-Fenton.....	127
TABELA – 8.8 - Resultados do ensaio de degradação com o processo Fenton.....	128
TABELA – 8.9 - Resultados do ensaio de degradação com o processo Fenton.....	129
TABELA – 8.10 - Resultados do ensaio de degradação com o processo combinado Fenton - Foto-Fenton.....	130

TABELA – 8.11 -	Resultados do ensaio de degradação com o processo Fenton em diferentes concentrações.....	131
TABELA – 8.12 -	Resultados do teste de odor nos efluentes tratados com Fenton.....	133
TABELA – 8.13 -	Resultados obtidos em teste de remoção de odor e COD com diferentes correntes que alimentam a ETE.....	134
TABELA – 8.14 -	Remoção do COD, DQO e DBO no efluente tratado com Fenton....	135
TABELA – 8.15 -	Redução na concentração de BTX e COD para amostras submetidas a ensaios utilizando H ₂ O ₂ e Fenton.....	142
TABELA – 8.16 -	Redução na concentração de BTX e COD para amostras submetidas ao ensaio com foto-Fenton.....	144
TABELA – 8.17 -	Redução na concentração de BTX e COD para amostras submetidas ao ensaio com foto-Fenton.....	148

Lista de Abreviaturas e Símbolos

- POA - Processo Oxidativo Avançado
COT - Carbono Orgânico Total
COD - Carbono Orgânico Dissolvido
CT – Carbono Total
CI – Carbono Inorgânico
MOC - “Mean Oxidation number of Carbon”
DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO - Demanda Química de Oxigênio
OD – Oxigênio Dissolvido
BV - Banda de Valência
BC - Banda de Condução
UV - Ultra-violeta
US – Ultra-som
 h_{BV}^+ - Lacuna na Banda de Valência
 e_{BC}^- - Elétron na Banda de Condução
•OH - Radical hidroxila
EE/O - Energia elétrica por ordem de magnitude por m³.
LQA – Laboratório de Química Ambiental
ads - Adsorvido
sup – Superficial
ppm - Parte por milhão (mg./L⁻¹)
ppt - Parte por trilhão (ng.L⁻¹)
THM – Trihalometano
BTX – Benzeno, Tolueno, Xileno
TCE – Tricloroetileno
MTBE – Éter metil terc-butil
DBCP – 1,2-dibromo-3-cloropropano
FT-IR – “Spectroscopy infra-red”
HPLC-MS – “High-performance liquid chromatography-mass spectrometry”

GC-ECD – “Gas chromatography-electron capture detection”

IC – “Ion chromatography”

GC-MS - “Gas chromatography- mass spectrometry”

FIA – “Flow injection analysis”

MIMS – “Membrane Introduction Mass Spectrometry”

C – Concentração

k – Constante de adsorção

K – Constante de velocidade de reação

P - Potência da lâmpada (kW);

V - Volume

t - Tempo requerido no processo de degradação (min);

F – Vazão

V_A – Volume do frasco A

V_B – Volume do frasco B

M - Molaridade

T – Tempo de ozonização

A – Absorbância

Q – Vazão

Resumo

Teixeira, Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira. Estudo comparativo de tipos diferentes de Processos Oxidativos Avançados. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2002, 153p. Tese.

Estudou-se a degradação de fenol em soluções preparadas em laboratório utilizando Processos Oxidativos Avançados (POA) que combinam TiO_2 , H_2O_2 , O_3 , reagente de Fenton e UV. Os ensaios foram realizados utilizando um reator fotoquímico modelo Advantage 12 (Trojan) e a eficiência da mineralização dos compostos orgânicos presentes foi monitorada pela análise de COD (Carbono Orgânico Dissolvido). Observou-se que a maioria dos oxidantes testados se mostrou ineficazes na degradação de fenol quando utilizados em separado ou mesmo de forma combinada, sem a presença da radiação UV. O uso combinado de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ se mostrou eficaz na degradação de soluções de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ e a relação $C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{COD}} = 6/1$ foi a mais eficiente para esta concentração de fenol. Neste caso os valores de EE/O variaram entre 23,5 e 34,7 kWh.m^{-3} e os valores de degradação entre 188 e 299 mgC.h^{-1} . A vazão de recirculação da solução dentro do reator fotoquímico influencia a sua hidrodinâmica e, conseqüentemente, a eficiência do processo de degradação dos compostos orgânicos presentes. Para o reator utilizado, os melhores resultados foram obtidos com a vazão de 22 L.min^{-1} para os sistemas homogêneos e de 8 L.min^{-1} para os sistemas heterogêneos. Sistema de tratamento em batelada, utilizando um volume de solução variando entre 3 a 10 vezes o volume do reator se mostrou adequada para avaliar a tratabilidade dos efluentes e teve comportamento semelhante à utilização de sistemas com alimentação contínua. Os estudos de caso com diferentes efluentes industriais, apresentados no anexo, mostram que os POA são uma alternativa de tratamento para efluentes cujo tratamento convencional não seja possível ou mesmo adequado, como aqueles contendo compostos tóxicos, recalcitrantes, misturas complexas e/ou muito concentradas.

Palavras-chave: Dióxido de titânio, Ozônio, Radiação ultravioleta, Água oxigenada.

Capítulo 1

Introdução

1 - Introdução

O tratamento de efluentes industriais tóxicos é um assunto de extremo interesse devido à magnitude dos impactos que são causados quando ocorre um gerenciamento inadequado dos mesmos. Assim, tem-se notado uma tendência crescente por parte das empresas em buscar alternativas que levem a soluções, cada vez mais eficientes, no que diz respeito ao tratamento dos efluentes, com a remoção dos contaminantes, gerados nos seus processos de produção.

Parte desta preocupação tem causas sócio/mercadológicas, onde as empresas tentam transmitir uma imagem positiva junto à população, visando tornarem-se mais competitivas num mercado cada vez mais conscientizado, exigente e questionador. Além deste fato, deve-se levar em conta o que isso representa em termos financeiros, direta ou indiretamente. Os processos de tratamentos de efluentes complexos são caros e a legislação ambiental que define padrões de emissão e qualidade está cada vez mais severa. Entretanto, o não cumprimento dessas exigências pode acarretar em punição, de acordo com a Lei de Crimes Ambientais (Lei nº 9.605, de fevereiro de 1998), que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente. Assim, tem-se o seguinte cenário: tratar é caro, mas não fazê-lo pode sair tão caro quanto.

Uma boa política de gerenciamento de resíduos começa não com o seu tratamento, mas com a minimização da geração desses compostos nos processos de produção. Em seguida, vem o seu reuso ou a sua reciclagem, podendo ser reinserido no mesmo processo, em outro ou até mesmo visto como produto final. Após todas essas alternativas terem sido realizadas ou descartadas, tem-se o tratamento ou disposição final (JARDIM, 1998).

Existem vários motivos para que o tratamento de efluentes (chamado de “end of pipe”) seja colocado como última alternativa. Os compostos geralmente estão presentes como misturas, dificultando sua caracterização e, muitas vezes, são constituídos por substâncias recalcitrantes, de difícil degradação e tóxicas, inviabilizando tratamentos biológicos. Além disso, envolvem custo alto, e muitas vezes os efluentes são gerados por processos que tem variabilidade, podendo mudar de um dia para o outro ou até no mesmo dia, dependendo do que esteja sendo produzido.

Existe uma grande variedade de processos de tratamento, cada um deles, com suas vantagens e desvantagens. Assim, na sua seleção, devem ser levados em conta diferentes aspectos, como: eficiência, simplicidade, custos de construção e operação, espaço requerido, segurança na operação, volume/massa de lodo formado e impactos no meio receptor (SPERLING, 1996).

Como uma alternativa de tratamento tem-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que se caracterizam pelo alto potencial de mineralização da grande maioria dos poluentes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. As reações de degradação envolvidas nesses processos baseiam-se na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são espécies altamente oxidantes e tem como característica a não seletividade, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Os radicais hidroxila podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e radiação ultravioleta (UV) (MANSILLA et alii, 1997).

Na literatura científica, existem inúmeros trabalhos envolvendo os POA, com os mais diferentes objetivos. Entretanto, a sua utilização em larga escala está num ponto crítico, pois embora as empresas produtoras de reatores fotoquímicos, oxidantes e catalisadores tenham tido um grande desenvolvimento tecnológico nos últimos anos, tem-se uma deficiência em estudos de viabilidade desses processos. Neste sentido, as empresas de produção desses insumos e de tratamento de resíduos utilizam esses coadjuvantes separadamente ou mesmo para outras finalidades. No caso dos reatores fotoquímicos, sua grande aplicação tem sido na esterilização de água, visto que este processo é capaz de inativar uma infinidade de microrganismos presentes,

causando um dano no mecanismo reprodutivo dos mesmos. Uma outra grande aplicação desses reatores é na decomposição de ozônio residual, por exemplo, antes do envazamento de águas minerais. Já os produtores de oxidantes e catalisadores, como H_2O_2 e TiO_2 , utilizam esses produtos separadamente, por exemplo, na degradação de compostos como formaldeído, cianetos, nitritos, fenóis, compostos de enxofre e remediação de solos contaminados.

Em geral, a maioria dos estudos desenvolvidos nesta área são realizados em escala de laboratório e poucos estão voltados para a análise dos custos envolvidos, visando a utilização em escala industrial. Com este objetivo, Bolton et alii (1996) propuseram a figura de mérito para os Processos Oxidativos Avançados denominada EE/O, definido como Energia Elétrica por Ordem de magnitude de redução na concentração do contaminante de um volume conhecido. Este conceito é importante pois combina intensidade luminosa, tempo de residência e percentual de destruição em uma medida facilmente calculável por parâmetros monitorados nos experimentos de degradação. Como os sistemas de oxidação avançados que utilizam UV necessitam dados de parâmetros relacionados com energia elétrica, vazão, eficiência de remoção e tamanho do tanque de retenção, o valor de EE/O permite uma avaliação segura do “scale-up” do processo.

Capítulo 2

Objetivos

2 - Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar e comparar a utilização de diferentes Processos Oxidativos Avançados na degradação de fenol presente em soluções preparadas em laboratório e de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais. Os objetivos específicos são relacionados a seguir:

- Comparação da eficácia da degradação de fenol entre vários oxidantes, como peróxido de hidrogênio, ozônio e reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{H}^+$), além do catalisador dióxido de titânio e radiação ultravioleta, sendo utilizados de forma única ou combinada;
- Mudança na estrutura interna de um reator fotoquímico de aço inox, com a introdução do fotocatalisador dióxido de titânio suportado em um leito fixo de vidro, com duas diferentes formas geométricas: a primeira num conjunto de 8 hastes e a segunda na superfície interna de um cilindro. Avaliação desses dois sistemas na eficiência na degradação de fenol;
- Avaliação da eficiência na degradação de fenol relacionada aos aspectos hidrodinâmicos do reator utilizado, como a variação da turbulência causada pela vazão de recirculação da solução no reator, ou pela presença do leito fixo contendo o catalisador;
- Investigação sobre a passagem de escala de bancada para escala industrial do processo de degradação de fenol em sistemas operando em batelada, com o aumento do volume do reservatório contendo a solução a ser tratada;
- Comparação entre duas formas de operação do reator: em batelada e com alimentação contínua;
- Análise da viabilidade técnica e econômica da aplicação dos POA no tratamento de efluentes industriais.

Capítulo 3

Revisão

Bibliográfica

3 - Revisão Bibliográfica

3.1 - Histórico

Processos Oxidativos Avançados são definidos como tecnologias que envolvem a geração e uso de espécies transitórias poderosas, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) para a degradação de matéria orgânica. Este conceito foi inicialmente estabelecido por Glaze et alii (1987) (apud DOMÈNECH et alii, 2001) e, desde então, essas tecnologias estão sendo cada vez mais conhecidas e difundidas.

A análise histórica da evolução do desenvolvimento dos POA para a purificação de águas permite identificar 4 etapas distintas: a primeira, entre os anos de 1976 e 1985, onde são encontrados poucos trabalhos científicos e não se vê ainda uma aplicação concreta desses processos. A segunda, entre 1985 e início da década de 90, onde nota-se uma preocupação crescente da comunidade científica internacional por temas relacionados ao meio ambiente e, com o êxito das primeiras experiências, um grande número de estudiosos vêem esses processos como uma metodologia universal para a degradação de contaminantes orgânicos. A terceira etapa, entre meados e o final da década de 90, na qual ocorre uma grande disseminação de resultados contraditórios, gerando debates sobre as suas aplicações e enfatizando as suas limitações e inconvenientes. A quarta etapa, que é a atual, caracteriza-se por uma visão mais realista das possibilidades desta tecnologia, onde o processo, se desenvolvido adequadamente, pode resultar numa aplicação viável e competitiva (GÁLVEZ et alii, 2001).

Como prova da disseminação e do sucesso alcançado pelos POA, em 2001, no Canadá, foi realizado um evento já tradicional nesta área que englobou o 7º - AOTs (Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation), o 6º - TiO₂ (TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air) e o 1º - ORTs (Oxidation and Reduction Technologies for In-situ Treatment of Soil and Groudwater). O objetivo deste encontro foi reunir cientistas, engenheiros, profissionais liberais e representantes de universidades, institutos de pesquisa, indústrias, laboratórios e instituições governamentais, em nível mundial, para trocar conhecimento e experiência, tanto teórica quanto prática.

Na América Latina, parte destas tecnologias, em especial a fotocatalise heterogênea, tem sido amplamente discutida dentro do Programa Íbero-Americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento (CYTED), criado em 1984 e que conta com representantes da Argentina, Brasil, Colômbia, Cuba, Chile, Espanha, México, Panamá, Peru e Uruguai.

No Brasil este assunto é objeto de estudo de vários grupos de pesquisa espalhados pelo país. Grande parte dessas pessoas puderam se reunir no 1º Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, realizado em Outubro de 2001 em Águas de São Pedro.

Na UNICAMP, alguns desses grupos são: do Laboratório de Saneamento, coordenado pelo Prof. Dr. José Roberto Guimarães, onde já foram desenvolvidos alguns trabalhos com POA, entre eles, um específico visando inativação de microrganismos patogênicos (DONAIRE, 2001), outro utilizando vários tipos de POA no tratamento de efluentes têxteis (ARAÚJO, 2002) ou ainda na destruição de cianeto (ROSA, 1998); do LQA (Laboratório de Química Ambiental) do Instituto de Química, coordenado pelo Prof. Dr. Wilson Jardim, onde já foram desenvolvidos trabalhos aplicando POA em fase gasosa (CANELA, 1999; ALBERICI, 1996), solos (GHISELLI, 2001; HIGARASHI, 1999), e em efluentes líquidos, tanto utilizando luz solar (ZIOILLI, 1999; NOGUEIRA, 1995) quanto utilizando fonte luminosa artificial (TEIXEIRA, 1997), com objetivo de mineralizar compostos orgânicos; do Laboratório de Química Biológica do Instituto de Química,

coordenado pelo Prof. Dr. Nelson Duran, onde já foram realizados estudo com efluentes fenólicos de indústria papelreira (FREIRE, 2002) e utilizando sistemas fotocatalíticos combinados com biológicos (MORAES, 1999).

3.2 - Processos convencionais de tratamento de efluentes

Segundo Freire et alii (2000), entre os tradicionais e principais métodos de tratamento de efluentes industriais podemos citar:

1. **Processos físicos**, que podem se caracterizar por separação de fases (sedimentação), transição de fases (destilação), transferência de fases (adsorção) e separação molecular (ultrafiltração). Nesses processos, geralmente, as substâncias contaminantes não são destruídas, apenas transferidas de fase. Nesses casos, embora o volume contaminado seja reduzido, o contaminante é apenas concentrado, persistindo no meio.

2. **Processos biológicos**, que utilizam compostos de interesse como substrato para o crescimento e manutenção de microrganismos. Eles podem ser divididos em aeróbios, que utilizam bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular, formando CO_2 e H_2O , ou anaeróbios, que utilizam bactérias, as quais levam à formação de CO_2 e CH_4 e cujo acceptor de elétrons pode ser uma das espécies NO_3^- ou SO_4^{2-} ; neste caso o oxigênio molecular está ausente. Embora muito utilizado devido ao seu baixo custo e possibilidade de tratar grandes volumes, esses processos são limitados para efluentes que sejam tóxicos aos microorganismos.

3. **Processos químicos**, que, embora apresentem uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais, como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e efluentes industriais, podem, em alguns casos, ter sua eficácia discutida. A precipitação, por exemplo, promove somente uma mudança de fase dos compostos, não eliminando completamente o problema e a incineração, além de cara, pode levar à formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente, tipicamente dioxinas e furanos.

3.3 - Processos Oxidativos Avançados

Levando em consideração que os efluentes industriais são muitas vezes compostos de substâncias com alta toxicidade e que, destruir o poluente é muito mais interessante do que simplesmente transferi-lo de fase, nos últimos anos uma nova tecnologia vem se difundindo e crescendo: os Processos Oxidativos Avançados. Eles se caracterizam por transformar a grande maioria dos compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila. Esses radicais tem potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V (DOMÈNECH et alii, 2001). São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros.

Os radicais hidroxila podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2), semicondutores (TiO_2 , ZnO) e radiação ultravioleta (UV) (MANSILLA et alii, 1997). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos. Eles podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa (TEIXEIRA, 1997), como em fase gasosa (CANELA, 1999) ou adsorvidos numa matriz sólida (GHISELLI, 2001).

Segundo Sánchez et alii (2001), a degradação de compostos orgânicos em fase gasosa tem, geralmente, boa eficiência, tanto que, em alguns casos, os quais contaminantes presentes em solo são extraídos com vapor e contaminantes presentes em fase aquosa são arrastados por corrente de ar e tratados em seguida. Um estudo analisando o custo do tratamento de águas subterrâneas contaminadas com tricloroetileno (TCE), tanto direta quanto indiretamente, apontou o processo de tratamento em fase gasosa como o mais vantajoso. Entretanto, a maioria dos trabalhos encontrados se referem à destruição de contaminantes em fase aquosa.

Os POA geralmente podem ser vistos como adequados e vantajosos quando se tem concentração orgânica baixa (centenas de mg.L^{-1}), contaminantes não biodegradáveis ou cujo tratamento convencional seja difícil, ou ainda contaminantes presentes em misturas complexas (GÁLVEZ et alii, 2001). Andreozzi et alii (1999) dividiram nas seguintes faixas de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) as tecnologias de tratamento mais adequadas: 0 a 5 g.L^{-1} (POA), 20 a 200 g.L^{-1} (oxidação úmida), 200 g.L^{-1} em diante (incineração).

As reações que ocorrem nos processos fotocatalíticos têm sido amplamente estudadas por vários autores, como Al Ekabi e Serpone (1988), Matthews (1984), Okamoto et alii (1985), Chamarro et alii (1996). Segundo esses autores, os radicais hidroxila são apontados como as espécies reativas envolvidas nas reações de degradação fotocatalítica, pois são espécies altamente oxidantes, de vida curta e capazes de oxidar inúmeros compostos orgânicos, mineralizando-os e transformando-os em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos.

Embora exista uma grande quantidade de POA, que utilizam desde plasma, oxidação eletroquímica, oxidação em fluido sub e supercrítico, ultra-som (DOMÈNECH et alii, 2001), além de uma série de catalisadores, como ZnO, CdS, ZnS, Fe_2O_3 , TiO_2 (SÁNCHEZ et alii, 2001), neste trabalho foram utilizados os seguintes oxidantes: O_3 , H_2O_2 , reagente de Fenton, o catalisador TiO_2 e radiação UV. As equações das reações envolvidas nas diferentes rotas de formação dos radicais hidroxila a partir desses oxidantes são mostradas a seguir.

3.3.1 - Dióxido de titânio

Um dos caminhos para se produzir radicais hidroxila é pela reação entre radiação ultravioleta e uma partícula de semicondutor, podendo-se citar, entre outros, o TiO_2 , que é um dos fotocatalisadores mais usados nos processos de degradação heterogênea. Ele possui uma banda de valência (BV), que é totalmente ocupada pelos elétrons, e uma banda de

condução (BC), onde os elétrons podem se mover livremente. Entre essas duas bandas existe uma diferença de energia, chamada de “bandgap” (PARMON et alii, 2002). Quando uma partícula deste semiconductor é irradiada com fótons de energia maior do que a energia de “bandgap”, o elétron é transferido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna (e_{BC}^-/h_{BV}^+), como está representado na equação (1).

Fotoativação da partícula de semiconductor:

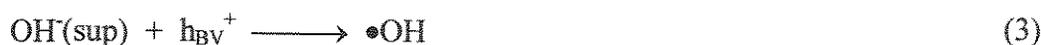


Segundo Matthews (1984), esse par pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície da partícula do semiconductor, onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com adsorção de espécies como H_2O e OH^- , segundo as equações (2) e (3).

Reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida:



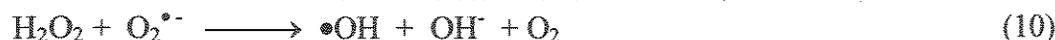
Reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH^- na superfície da partícula de TiO_2 :



Segundo Okamoto et alii (1985), sabe-se que o oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores. Ele aprisiona o elétron da banda de condução como íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), evitando o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeando uma série de reações, que levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio, reações que podem ser expressas pelas equações (4) a (10).

Formação do íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:**Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:**

A utilização de TiO_2 em suspensão tem a vantagem do catalisador estar presente em toda a solução, permitindo um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa. Entretanto, nesses casos, existe a necessidade dele ser separado após o tratamento, acarretando uma etapa adicional e conseqüentemente, aumento no custo do processo. Existem trabalhos em que o objetivo é avaliar e otimizar somente esta etapa, como é o caso de Kagaya et alii (1999) que fizeram a separação do TiO_2 em suspensão aquosa por coagulação com cloreto básico de alumínio ou Xi e Geissen (2001) que promoveram a separação do catalisador utilizando microfiltração.

O uso do fotocatalisador na forma suportada em reatores fotoquímicos, por sua vez, tem a vantagem do mesmo não precisar ser recuperado, entretanto conta com um maior número de problemas relacionados ao tipo de adsorção do catalisador à matriz, resistência à transferência de massa, geometria do reator, etc. A adsorção do catalisador pode ser feita em diversas matrizes, como no trabalho de Pozzo et alii (1997), onde o TiO_2 está adsorvido em vidro, metais, fibra de vidro. Além disso, o catalisador pode estar suportado em “pelets”, originando vários tipos de reatores, como empacotados (YAMAZAKI et alii, 2001), de leito fluidizado, de filme fino (CHANG et alii, 2000), entre outros.

Quando se deseja realizar um processo onde o catalisador esteja suportado, devem ser levados em conta os seguintes aspectos: a vazão da solução no reator deve ser tal que

permita um tempo de contato adequado entre o catalisador e a solução, uma vez que a área superficial exposta é muito mais baixa que no caso de suspensões; o suporte no qual o catalisador é adsorvido deve ser inerte e a aderência entre eles deve ser adequada, impedindo sua lixiviação; a superfície do catalisador deve ter sua superfície uniforme para que sua atividade possa ser mantida, mesmo depois de processar grandes volumes de líquido contaminado.

A maioria dos trabalhos encontrados utilizando TiO_2 referem-se à degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. Entretanto, também são encontrados trabalhos com diferentes objetivos, como a redução de metais pesados (KU e JUNG, 2001), a degradação de cianotoxinas (SENOGLES et alii, 2001), a inativação de bactérias (ARMON et alii, 1998) ou até mesmo estudos onde a presença do catalisador na ozonização de águas naturais diminui a formação de trialometanos (THM) (GRACIA et alii, 2000). Além disso, em alguns desses documentos encontra-se o fotocatalisador TiO_2 dopado com metais (CHEN et alii, 1999).

Não se tem, por enquanto, nenhuma evidência de que alguns semicondutores sofram desativação quando utilizados em fase aquosa. Tudo leva a crer que, nesses casos, o seu potencial de solvatação é capaz de limpar continuamente o catalisador, evitando assim sua saturação (SÁNCHEZ et alii, 2001). Este tipo de comportamento não é observado em fase gasosa, onde observa-se perda de atividade catalítica.

3.3.2 - H_2O_2

O peróxido de hidrogênio é um dos mais poderosos agentes oxidantes, com potencial de oxidação de 1,8 V. Sua comercialização teve início em meados de 1800, mas devido à sua crescente aplicabilidade, sua produção está aumentando cada vez mais. Ele é muito usado no branqueamento de papel, na indústria têxtil, na produção de água potável, na manufatura de alimentos e nas indústrias petroquímica, eletrônica, metalúrgica, entre

outras. Além disso, tem sido usado na remediação de solos contaminados e em efluentes perigosos. Dependendo da aplicação ele pode ser usado sozinho, por exemplo na remoção de odor, em controles de corrosão, na oxidação de metais, compostos orgânicos e inorgânicos ou combinado com outros oxidantes/catalisadores (O_3 , Fe^{2+} , TiO_2) ou mesmo radiação UV para melhorar sua eficiência, produzindo radicais hidroxila (US PEROXIDE, 2001).

O peróxido de hidrogênio, na maioria das vezes, é adicionado no sistema reacional em concentrações que podem variar entre 35, 50 ou 70 % m/m. Entretanto, existem trabalhos em que este oxidante é gerado no próprio meio, como é o caso de Qiang et alii (2002), que geraram este oxidante eletroquimicamente, com oxigênio dissolvido em soluções ácidas.

3.3.2.1 – H_2O_2/UV

O processo que combina o peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta é muito mais eficiente em processos de oxidação do que o uso de cada um deles separadamente. Isso ocorre pela grande produção de radicais hidroxila, que são altamente oxidantes.

Segundo Huang et alii (1993) e Legrini et alii (1993), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H_2O_2 com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxila com um rendimento de dois $\bullet OH$ para cada molécula de H_2O_2 , segundo a equação (11). Entretanto, é importante mencionar que também existe a possibilidade de recombinação desses radicais, transformando-se em H_2O_2 segundo a equação (12).



Existem trabalhos utilizando o processo oxidativo UV/H₂O₂ como oxidante na degradação de éter metil terc-butil (MTBE) (CATER et alii, 2000; STEFAN et alii, 2000), corantes (INCE, 1999), como pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade de surfactantes (ADAMS e KUZHIKANNIL, 2000), ou ainda visando estudo de modelagem cinética em reatores completamente misturado (CRITTENDEN et alii, 1999).

3.3.2.2 - H₂O₂/ Fe²⁺ (reagente de Fenton)

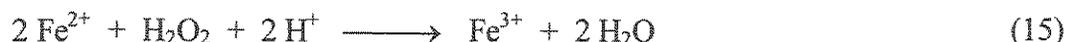
A reação de Fenton é aquela cuja geração de radicais hidroxila é feita por decomposição de H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido e pode ser representada pela equação (13).



Na ausência de substrato, o radical hidroxila vai oxidar uma segunda molécula de íon ferroso, segundo a equação (14) :



Prótons devem ser adicionados para que haja a formação de água, segundo a equação (15):



A equação (15) indica que a reação de Fenton é fortemente dependente do pH da solução. De fato, somente em condições ácidas o oxidante reativo predominante é o •OH.

O reagente de Fenton tem sido utilizado com sucesso no tratamento de diversos tipos de efluentes, contendo por exemplo clorofenóis (KWON et alii, 1999), surfactantes (LIN et alii, 1999), na oxidação de chorume (KANG e HWANG, 2000) e na degradação de corantes, onde se mostrou mais vantajoso que o hipoclorito, ozônio e processo eletroquímico (SZPYRKOWICZ et alii, 2001). Além disso, ele também pode ser usado

apenas para aumentar a biodegradabilidade do contaminante, visando um posterior tratamento biológico (KITIS et alii, 1999; ZHU et alii, 2001).

O reagente de Fenton pode ter variações, como foi o caso de Teel et alii (2001), que utilizou 4 sistemas diferentes de Fenton no tratamento de tricloroetileno. Além disso, o reagente de Fenton pode ser adicionado no sistema reacional ou eletrogerado, como é o caso do trabalho de Panizza e Cerisola (2001).

Cabe lembrar que, embora o reagente de Fenton seja muito eficiente em alguns casos, sua utilização também prevê um passo adicional que é a retirada dos sais de ferro formados. Isso ocorre porque, durante este processo de oxidação, é formada uma quantidade de flocos de vários tamanhos, compostos por complexos formados pela reação de hidrólise do ferro. Esta etapa pode ser beneficiada pelo uso de polímeros, que aumentam a eficiência da coagulação química (LIN et alii, 1999).

3.3.2.3 - $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (foto-Fenton)

O processo que combina a aplicação de radiação ultravioleta ao reagente de Fenton é chamado foto-Fenton e podem resultar numa maior eficiência de degradação, pois a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de $\bullet OH$. Alguns dos interessantes trabalhos utilizando o processo foto-Fenton são na degradação de filmes de raio-X, em que a DQO (Demanda Química de Oxigênio) é da ordem de 200.000 mg.L^{-1} e que são comparadas as eficiências dos processos foto e termo-Fenton (STALIKAS et alii, 2001) e na descoloração de corantes, onde é usado o ferro metálico (Fe^0) ao invés de Fe^{2+} (DENG et alii, 2000).

Cabe acrescentar que, em todos os casos em que se utiliza o peróxido de hidrogênio, seja sozinho ou combinado com UV ou sais de ferro, o oxidante deve ser usado em quantidade adequada para que não tenha residual, pois isso representaria um gasto

desnecessário, e, caso seu uso preceda um tratamento biológico, ele pode reduzir na sua eficiência. Além disso, é importante lembrar que o peróxido de hidrogênio pode interferir em algumas análises, como a DQO.

3.3.3 Ozônio

O ozônio é um gás incolor, de odor pungente e com alto poder oxidante ($E_0 = 2,08$ V). Ele é a forma triatômica do oxigênio e, em fase aquosa, ele se decompõe rapidamente a oxigênio e espécies radicalares (KUNZ et alii, 2002). O ozônio também tem sido estudado há muitos anos e sua utilização tem sido citada em um número cada vez maior de trabalhos, pois é eficiente na degradação de uma grande variedade de poluentes. Alguns exemplos são: contaminantes presentes em fontes de água potável (KANG et alii, 1997), ou encontrados em águas residuárias resultantes de processos de indústria têxtil (TZITZI et alii, 1994; PERKOWSKI et alii, 1996) e indústrias de papel e celulose (HOSTACHY et alii, 1997, ZHOU e SMITH, 1997). Outros exemplos são: na remoção de ferro e manganês ao nível de traço (NIEMINSKI e EVANS, 1995), na inativação de bactérias (FACILE et alii, 2000), com efluentes industriais e urbanos combinados (TOFFANI e RICHARD, 1995) e degradação de efluentes agrícolas (BELTRAN-HEREDIA et alii, 2001-a). Camel e Bermond (1998) relataram em seu trabalho os diferentes usos de ozônio, como pré-tratamento, oxidação e desinfecção para água potável. Além disso, pode ser utilizado, tanto na degradação de poluentes na fase líquida como na remoção de odores em fase gasosa (HWANG et alii, 1994).

O uso de ozônio no tratamento de efluentes contendo corantes costuma ser muito eficiente (WU e WANG, 2001). Entretanto, muitas vezes observa-se uma alta eficiência na remoção de cor, mas em contrapartida, baixa eficiência na redução da carga orgânica (SZPYRKOWICZ et alii, 2001).

Existem dois tipos de reações envolvendo o ozônio: direta, onde a molécula de ozônio reage diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas, via adição eletrofílica e indireta, por reações radicalares (principalmente $\bullet\text{OH}$) (KUNZ et alii, 2002). Além disso, existem diversas formas do ozônio gerar radicais hidroxila, dependendo de que coadjuvantes estejam presentes no sistema reacional (UV, H_2O_2 ou OH), como pode ser visto a seguir (HUANG et alii, 1993; LEGRINI et alii, 1993).

3.3.3.1 - O_3/UV

O efeito provocado pela ação conjunta do ozônio com radiação UV também tem sido amplamente estudado, pois se torna interessante à medida em que coexistem 3 diferentes processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila, que geram reações rápidas e não seletivas (BELTRÁN et alii, 1994, BELTRÁN et alii, 1995, BENITÉZ et alii, 1994, LAI et alii, 1995, OELLER et alii, 1997).

A conversão de ozônio em radicais hidroxila é iniciada com a fotólise de ozônio produzindo peróxido de hidrogênio. Em seguida, o íon hidroperóxido (HO_2^-) pode reagir com ozônio para produzir O_3^- e radicais hidroxila. Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida nesse sistema é pela equação (16):



Estas espécies, quando utilizadas na oxidação de compostos orgânicos, iniciam uma reação em cadeia e, como resultado, compostos normalmente refratários à simples ozonização são rapidamente convertidos a CO_2 e H_2O .

3.3.3.2 - O₃/H₂O₂

Os processos que utilizam ozônio também podem ser combinados com peróxido de hidrogênio. As reações que ocorrem entre eles iniciam-se com uma transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, produzindo o íon hidroperóxido. Numa segunda etapa, o íon hidroperóxido reage com ozônio para produzir O₃⁻ e o radical hidroperóxido. Estes produtos podem formar radicais hidroxila e, desde que esses radicais estejam formados, a geração de outros radicais hidroxila segue o mecanismo autocatalítico. Uma forma simplificada de expressar a reação envolvida nesse sistema é pela equação (17):



3.3.3.3 - O₃/OH⁻

Em meio básico, a decomposição de ozônio pode ser representada simplificada pela equação (18):



A utilização dos sistemas utilizando ozônio juntamente com peróxido de hidrogênio, UV e OH⁻ tem sido objeto de estudo de vários grupos de pesquisa. Entre algumas das aplicações testadas, pode-se citar: remoção de cor (ADAMS et alii, 1995), degradação de herbicidas (BENITEZ et alii, 1994), produtos farmacêuticos (ZWIENER e FRIMMEL, 2000), glicina (BERGER et alii, 1999), efluentes contaminados com óleo (ANDREOZZI et alii, 2000). Outras aplicações são na degradação de ácido oxálico (DENIS et alii, 1992), MTBE (SAFARZADEH-AMIRI, 2001), fenol (MOKRINI et alii, 1997), chorume (WENZEL et alii, 1999), RDX (1, 3,5-trinitroazaciclohexano), que é um componente de explosivos (BOSE et alii, 1998) e até mesmo degradação de matéria

orgânica em água natural (ALLEMANE et alii, 1993). Também são encontrados trabalhos em que esses processos são usados como pré-tratamento anterior ao biológico (LEDAKOWICZ e GONERA, 1999; KITIS et alii, 2000), juntamente com processos físico-químicos como precipitação, floculação e adsorção (SCHRODER, 1998) e outros já utilizando esses processos em grande escala (STEENSEN, 1997).

3.3.4 – Radiação ultravioleta

A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético e possui comprimento de onda na faixa de 40 a 400 nm, entre os raios-X e a luz visível, que pode ser dividida, segundo Sobotka (1993) em:

- UV vácuo - 40 a 200 nm;
- UV C - 200 a 280 nm;
- UV B - 280 a 315 nm;
- UV A - 315 a 400 nm;

A radiação UV pode ser produzida por lâmpadas que, segundo Wolfe (1990), podem ser classificadas como sendo de baixa e média pressão. Enquanto as de baixa pressão produzem uma faixa estreita de luz UV, em que o pico está próximo do comprimento de onda de 254 nm, as de média pressão produzem uma faixa longa de luz UV, na faixa de 180 a 360 nm.

Os primeiros trabalhos com POA utilizavam lâmpadas de mercúrio de baixa pressão de 40 a 100 W de potência, que emitiam radiação num comprimento de onda de 253,7 nm. Atualmente está surgindo uma nova geração de sistemas UV que utiliza lâmpadas de mercúrio de média pressão de 1 a 5 kW de potência, que emitem radiação numa faixa maior de comprimento de onda, entre 200 e 300 nm (BOLTON, 2000).

A radiação UV pode ser usada sozinha e com muito sucesso na inativação de algas (ALAN et alii, 2001) e na inativação de microorganismos patogênicos (DONAIRE, 2001), pois ela causa um dano no mecanismo reprodutivo dos mesmos. Além disso, a radiação UV pode ser usada na destruição de compostos orgânicos em processos de degradação fotoquímicos e fotocatalíticos. Como já foi visto, os radicais hidroxila, que são as espécies oxidantes nesses processos, podem ser gerados através da utilização de oxidantes, como ozônio, peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton, etc, sem radiação UV. Entretanto, seu uso combinado tem a vantagem de aumentar a eficiência dos processos fotocatalíticos. Entretanto cabe lembrar que, mesmo sozinha, a radiação UV em água produz radicais $\bullet\text{OH}$.

3.3.5 - Processos Combinados

Na literatura científica relacionada com o assunto em questão, existem trabalhos em que o objetivo principal é a comparação entre diversos tipos de POA na degradação de compostos orgânicos. Nesses casos, compara-se a eficiência entre o uso de um oxidante sozinho ou irradiado, por exemplo, ou até mesmo o uso combinado de vários oxidantes e catalisadores com radiação UV. Alguns exemplos desses trabalhos são o de Beltran-Heredia et alii (2001b), que compara 12 tipos de POA na degradação do ácido p-hidroxibenzóico e o de Esplugas et alii (2002), que compara 8 diferentes combinações de POA na degradação de fenol.

Existem casos em que o uso de oxidantes como ozônio, peróxido de hidrogênio ou reagente de Fenton não tem como objetivo a degradação total da matéria orgânica, mas apenas a formação de subprodutos de menor toxicidade para serem usados antes do tratamento biológico. Alguns exemplos são: o uso de reagente de Fenton no tratamento de efluentes contendo surfactantes (KITIS et alii, 1999), ácido DSD (ZHU et alii, 2001) e fenol (CHAMARRO et alii, 2001), uso de ozônio no tratamento de efluentes contendo corantes (WU e WANG, 2001) e de efluentes petroquímicos (LIN et alii, 2001). Além disso, com esse mesmo objetivo, esses oxidantes podem ser usados combinados, como é o

caso do processo UV/H₂O₂/O₃ sendo usado com efluentes têxteis (LEDAKOWICZ e GONERA, 1999).

Pode-se combinar o uso de oxidantes, como ozônio, peróxido de hidrogênio ou reagente de Fenton com outros oxidantes, como por exemplo a utilização de KMnO₄ com TiO₂, UV, Fenton e H₂O₂ (HERRERA-MELIÁN et alii, 2000), H₂O₂, S₂O₈²⁻, IO₄⁻ em TiO₂/UV (suspensão) (WANG e HONG, 1999), ou até mesmo com outros processos físico-químicos, como é o caso onde ozônio, UV e peróxido de hidrogênio são usados com processos de precipitação/floculação, adsorção (SCHRODER, 1998).

3.4 - Fenóis

Fenóis são compostos tóxicos, cuja concentração máxima em plantas de tratamento biológico não deve ser maior que 1 a 2 ppm (mg.L⁻¹) (GÁLVEZ et alii, 2001). Além disso, a cloração de águas contendo fenóis acarretam a formação de clorofenóis, que conferem sabor desagradável em concentrações de 1 a 10 mg.L⁻¹.

A Resolução CONAMA N° 020 de 18/06/86 dividiu as águas doces do território nacional, em função dos usos previstos, em nove classes. Na classificação das águas doces, onde a Classe 1 pressupõe os usos mais nobres, e a Classe 4, os menos nobres, a concentração máxima permitida de fenol é de:

- 0,001 mg.L⁻¹ para corpos d'água classes 1 e 2;
- 0,3 mg.L⁻¹ para corpos d'água classe 3;
- 1 mg.L⁻¹ para corpos d'água classe 4;

Já os padrões de potabilidade, que estão diretamente associados à qualidade da água fornecida ao consumidor e foram definidos na Portaria n° 1469, de 29/12/2000, do Ministério da Saúde determinam a concentração de 0,2 mg.L⁻¹ de 2-4-6 triclorofenol e 9 µg.L⁻¹ de pentaclorofenol em águas potáveis.

Por ser um composto tóxico, a mineralização de fenol em águas e efluentes tem sido amplamente estudada desde que os POA começaram a ser investigados (OKAMOTO et alii, 1985; AL-EKABI e SERPONE, 1988). Desde então este composto orgânico tem sido alvo de trabalhos que utilizam uma série de processos para a sua destruição/eliminação, como: uso de carvão ativado (IVANCED-TUMBAS et alii, 1998), combinação entre adsorção em carvão ativado e oxidação química UV/H₂O₂ (INCE e APIKYAN, 2000), degradação com TiO₂ e descarga de alta voltagem (SUN et alii, 2000), combinação de ultra-som (US) com ultravioleta e Fe²⁺ (WU et alii, 2001), combinação de ultra-som, com peróxido de hidrogênio e CuO (DRIJVERS et alii, 1999), oxidação catalítica em fluido supercrítico (YU e SAVAGE, 2000), oxidação catalítica úmida (MIRÓ et alii, 1999), tanto em trabalhos em escala laboratorial quanto em escala piloto (FEITZ et alii, 2000). Além disso, existem trabalhos que utilizam fonte luminosa natural, como luz solar, e ferrioxalato/H₂O₂ (NOGUEIRA e JARDIM, 1999), com outros catalisadores como magnetita e óxido de alumínio (CHEN et alii, 1997), e outros em que se tem como objetivo o estudo da toxicidade dos compostos intermediários (HO e BOLTON, 1998) ou mesmo apenas o aumento da biodegradabilidade do fenol (CHAMARRO et alii, 2001).

Comparando-se a degradação de fenol com outros estudos que utilizaram os mesmos oxidantes que os usados neste trabalho tem-se a utilização de Fenton (RIVAS et alii, 2001), com Foto-Fenton em alta concentração (ARAÑA et alii, 2001), com UV, O₃ e H₂O₂ (MOKRINI et alii, 1997), utilizando 8 diferentes combinações de POA (ESPLUGAS et alii, 2002), utilizando o fotocatalisador TiO₂ suportado em microesferas de sílica (ALEMANY et alii, 1998).

Encontram-se trabalhos em que o composto a ser degradado não é fenol, mas sim compostos fenólicos puros, como clorofenóis, utilizando O₃ (BONEZ et alii, 1997) e combinações entre O₃, H₂O₂ e UV (TRAPIDO et alii, 1997). Finalmente, em outros casos, o que se encontra é a degradação de misturas complexas contendo compostos fenólicos, como é o caso do tratamento de soluções aquosas e águas residuárias (PREIS et alii, 1995), ou do efluente proveniente de indústrias papeleiras (WAGNER e NICELL, 2001), de

processos de tratamento nas plataformas de petróleo (PREIS et alii, 1997) ou ainda de chorume (KALLAS et alii, 1995).

Para exemplificar as dificuldades encontradas no tratamento de fenol, já que ele está presente em muitos efluentes industriais e foi usado como modelo neste trabalho, cabe ressaltar que, embora muitos métodos são propostos, cada um deles tem seus inconvenientes: o processo de oxidação "ar úmido" necessita altas condições de pressão e temperatura e a ozonização requer energia intensa; oxidantes químicos como cloretos e óxidos de manganês contribuem para o aumento de poluentes tóxicos na água e os métodos bioquímicos requerem um pré-tratamento; a decomposição somente com H_2O_2 pode ser efetiva, mas envolve altas concentrações do oxidante, tornando seu custo alto e a radiação UV necessita condições de alta segurança (WEI et alii, 1990).

3.5 – Parâmetros de Monitoramento dos Processos Oxidativos Avançados

Um fator importante nas reações de degradação por POA não é apenas o desaparecimento dos contaminantes principais, mas a conversão de carbono orgânico em carbono inorgânico na forma de CO_2 para que seja assegurado que, tanto o contaminante quanto quaisquer subprodutos formados, tenham sido degradados. A degradação parcial é aceita se o produto final for inócuo (GÁLVEZ et alii, 2001). Assim, o monitoramento das reações pode ser feito pela análise de vários parâmetros, conforme o objetivo ou mesmo a necessidade. Os mais importantes são:

- **DQO** (Demanda Química de Oxigênio) e **DBO** (Demanda Bioquímica de Oxigênio), que mede o oxigênio necessário para oxidar química e biologicamente, respectivamente, a matéria orgânica e inorgânica contida numa amostra. No mercado existem alguns equipamentos dedicados à medição da DBO e da DQO, além do que estes parâmetros podem ser medidos facilmente em laboratórios preparados.

- **COT** (Carbono Orgânico Total), que é definido como a soma de todos os carbonos ligados organicamente em espécies orgânicas dissolvidas ou não. Para determinar este parâmetro, as moléculas orgânicas devem ser convertidas a uma forma molecular simples, CO_2 , que pode ser medida quantitativamente. Os métodos para analisar COT utilizam calor e oxigênio, radiação ultravioleta, oxidação química em fase líquida ou combinações desses métodos. Embora este parâmetro seja extensamente utilizado no monitoramento de reações de degradação, um novo conceito, que combina COT com DQO e é denominado MOC (“Mean Oxidation number of Carbon”) está surgindo como uma outra possível ferramenta de medição (VOGEL et alii, 2000).

A medida desses três parâmetros são complementares e podem ser relacionados em função do tipo de efluente. Enquanto o COT é o que mais diretamente fornece a quantidade de matéria orgânica presente, uma análise conjunta entre ele, a DQO e a DBO pode dar uma idéia da evolução dos produtos formados. É importante lembrar que, neste trabalho, será medido o valor de COT, entretanto, como todo o carbono presente está na forma dissolvida, será usado o termo COD.

- **OD** (Oxigênio Dissolvido), que mede o oxigênio dissolvido presente na solução aquosa. Existe no mercado uma série de medidores de oxigênio dissolvido, além do que existem também trabalhos em que este parâmetro é medido indiretamente, como por exemplo pela oxidação de peróxido de hidrogênio com UV (GUWY et alii, 1999).

- **Produtos inorgânicos**, pela medida do pH e das concentrações de íons inorgânicos, como cloreto, nitrato, nitrito, fosfato, sulfato, entre outros, que resultam da eliminação ou oxidação dos heteroátomos presentes na amostra.

- **Toxicidade**, que mede a eficiência do tratamento em relação aos efeitos nocivos do produto que foi produzido com a degradação. Não existe um procedimento único ou um organismo único para medi-la, pois ela depende da necessidade requerida. O importante é lembrar que este é um parâmetro de extrema importância, pois nesses processos de degradação, muitas vezes podem ser formados produtos mais tóxicos que o composto inicial e existem trabalhos em que esta determinação é o objetivo principal, tanto para efluentes (JARDIM et alii, 1997) quanto para águas (PARKINSON et alii, 2001).

- **Subprodutos** - Quando o objetivo é determinar os compostos que estão sendo formados como subprodutos da reação podem ser utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho (FT-IR) (CARR e BAIRD, 2000), cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas (HPLC-MS), cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (GC-ECD), cromatografia iônica (IC) e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS) (MASCOLO et alii, 2001).

- **Peróxido de hidrogênio** - Para monitorar a presença de H_2O_2 já existe uma série de produtos comerciais disponíveis no mercado, entre eles, fitas colorimétricas, “kits” para serem usados com fotômetros e medidores automáticos para serem colocados em linha. Entretanto, além disso, existem trabalhos em que eles são monitorados por equipamentos desenvolvidos em laboratório, como no de Oliveira et alii (2001), que usaram sistema FIA (flow injection analysis) para monitorar peróxido de hidrogênio ou no de Schick et alii (1997) que compararam três diferentes métodos para quantificá-lo, utilizando métodos fotométricos e fluorimétricos. A quantificação deste oxidante em processos de degradação é extremamente importante por diversos motivos. Um deles se refere à otimização do processo, onde diminui-se ao máximo o residual de peróxido e, conseqüentemente, o custo final. O outro motivo está relacionado com um possível tratamento biológico posterior, pois, da mesma forma que um excesso deste oxidante pode acarretar danos aos microrganismos presentes, se ele for adicionado em condições adequadas pode até contribuir como fonte de oxigênio dissolvido para eles (TUSSEAU-VUILEMIN et alii, 2002). Além disso, a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio é fundamental quando existe a intenção de se monitorar a DQO do processo, pois ela interfere nesta medida; entretanto este valor pode ser corrigido em função da concentração do oxidante (KANG et alii, 1999)

- **Ozônio** – Para monitorar a presença de ozônio pode-se citar o trabalho de Yates e Stenstrom (2000), que compararam a determinação de ozônio com os métodos gravimétrico e volumétrico e o trabalho de Kunz et alii (1999) que determinam ozônio por espectrofotometria num comprimento de onda de 258 nm.

- **Radiação ultravioleta** – A radiação UV é um parâmetro de extrema importância nos processos fotomediados, pois as lâmpadas utilizadas têm uma vida útil que pode variar em função de vários fatores, como por exemplo: do tipo de composto que está

sendo tratado, pois, dependendo da sua natureza ele pode atacar a superfície da lâmpada; da forma como o reator é operado (em batelada ou com alimentação contínua), pois a vida útil da lâmpada diminui à medida em que ela é ligada e desligada, etc. Assim, deve-se ter certeza de que sua eficiência, medida pela intensidade luminosa está garantida, pois, do contrário, o processo pode ser afetado. A intensidade luminosa pode ser medida pelo uso de radiômetros e também por actinômetros químicos, como oxalato de potássio, entretanto, as lâmpadas mais modernas já vem acopladas a um sistema que faz esta medida automática e ininterruptamente.

3.6 - Parâmetros que influenciam os processos de degradação

Segundo Gálvez et alii (2001), a eficiência de um processo de degradação fotocatalítica depende de vários parâmetros:

- **pH** - O pH pode afetar as propriedades superficiais do catalisador e a forma química dos compostos a serem degradados. Normalmente o processo de fotocatalise é mais eficiente em meio ácido, com pH entre 3 e 5;
- **Características do catalisador** - Algumas características consideradas vantajosas dos catalisadores são alta área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, forma esférica da partícula e ausência de porosidade interna. Os catalisadores podem também ser dopados com íons metálicos para aumentar sua eficiência. . O catalisador dióxido de titânio TiO₂ P25 da Degussa, com área superficial de 50 m².g⁻¹ e composto por 70% de anatase e 30% de rutilo tem sido o mais empregado devido a sua alta eficiência. A estrutura anatase é a forma cristalina com melhores propriedades fotocatalíticas, entre outras razões, pela alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e a sua baixa recombinação elétron-lacuna.
- **Temperatura** - A velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influência da temperatura, comportamento típico de reações iniciadas por absorção de fótons.

- **Intensidade de radiação** - Dependendo da cinética de reação, o aumento da intensidade luminosa vai aumentar rápida ou lentamente a velocidade de reação, podendo até não aumentá-la, casos em que o substrato não pode mais gerar pares elétron-lacuna.

- **Desenho do reator** - Os parâmetros derivados do desenho e tipo de reator, como geometria, distribuição de luz, tipo de fluxo, entre outros, exercem papel importante nas reações de degradação envolvidas.

- **Aditivos:** A eficiência dos processos fotocatalíticos pode sofrer influência de determinadas substâncias que podem tanto inibir quanto acelerar a velocidade de degradação dos contaminantes. O íon persulfato é muito utilizado porque evita ou reduz a probabilidade de recombinação. Alguns íons como cloretos, sulfatos e fosfatos inibem o processo e outros, como nitratos e percloratos apenas influenciam a velocidade. Esta inibição se relaciona com a adsorção dos íons sobre o catalisador, competindo pela adsorção do contaminante. Outro aditivo importante é o oxigênio, um dos oxidantes mais empregados, pois não compete com o substrato no processo de adsorção. Em seguida pode-se citar o peróxido de hidrogênio, que tem a capacidade de oxidar diretamente alguns compostos e gerar radicais hidroxila nas reações com os fotocatalisadores dos processos heterogêneos.

Natureza e concentração do contaminante - Uma das equações mais usadas para descrever a cinética dos processos fotocatalíticos é a de Langmuir-Hinshelwood, que modela um mecanismo de reação em que coexistem dois parâmetros, um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta e pode ser representada pela equação (19). Na prática demonstra-se que outros mecanismos podem interferir e que são importantes na modelagem do sistema. Esta equação é uma função implícita da concentração e representa uma transição gradual de um comportamento de primeira ordem a outro de ordem zero. Os fatores discutidos anteriormente, assim como a natureza do contaminante, influenciam os valores de k e K .

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{\text{inicial}} = \frac{-kKC}{(1 + KC)} \quad (19)$$

Onde:

C é a concentração do soluto;
K é a constante de velocidade da reação;
k é a constante de adsorção.

3.7 - Reatores

Encontra-se na literatura diversos tipos de reatores utilizados em ensaios de degradação fotoquímica e fotocatalítica, como por exemplo reator fotocatalítico de disco rotativo (DIONYSIOU et alii, 2000), reator PhotoCREC (SERRANO e LASA, 1999), reator especial para tratamento de soluções com alta absorvância (LEITNER et alii, 1997). Além disso, existem trabalhos que utilizam mais de uma lâmpada (YUE, 1997), trabalhos comparando processos homogêneos e heterogêneos, operando em recirculação e com passagem única (MAZZARINO et alii, 1999) e outros que contam com uma parcela em recirculação e outra sendo tratada continuamente (BALANOSKY et alii, 2000).

3.8 - Avaliação dos Processos Oxidativos Avançados

A complexidade e a dificuldade de comparação dos resultados obtidos entre os vários trabalhos encontrados na literatura é grande. As diferentes formas do catalisador estar presente no sistema, as características intrínsecas do composto a ser tratado, as diferentes configurações dos fotorreatores e as fontes de luz empregadas fazem com que esses processos tenham uma grande variabilidade (SÁNCHEZ et alii, 2001). Além disso, soma-se a quantidade enorme de parâmetros que podem ser variados, como: tipo e quantidade de oxidantes presentes, forma de adição desses oxidantes no meio reacional, tipos diferentes de catalisadores, o modo de operação do ensaio (batelada/alimentação contínua) e as condições do ensaio, como vazão de operação, entre outros.

Os objetivos de cada trabalho encontrado na literatura variam desde o estudo dos mecanismos das reações envolvidas, da identificação dos sub-produtos formados, da toxicidade desses compostos, entre outros. Assim, os diferentes métodos analíticos de monitoramento, que dependem desses objetivos citados, aumentam a complexidade de comparação entre esses trabalhos

Para exemplificar essa questão, e levando-se em consideração apenas a potência da lâmpada utilizada, tem-se dados de trabalhos em que este parâmetro varia desde 8 W (KALLAS et alii, 1995) e 17 W (ANDREOZZI et alii, 2000), passando por 1 kW (HO e BOLTON, 1998) e chegando a 4 kW (WENZEL et alii, 1999). Além disso, processos onde os resultados são aparentemente atrativos, podem não ser tão viáveis para aplicação prática, se for levado em conta por exemplo, que os volumes irradiados são pequenos em comparação à potência utilizada: lâmpada de 500 W para um volume de 25 mL (TANAKA et alii, 2000) e lâmpada de 800W para um volume de 200 mL (ARAÑA et alii, 2001), ou ainda o oposto, como no trabalho de Preis (1995) que irradia volumes de 1 a 4 L com lâmpada de 15 W.

A diminuição da concentração de um composto, em função do tempo de irradiação a que ele tenha ficado exposto, não é um argumento suficiente para que tal processo seja aplicado na prática. Para isso, deve-se também levar em conta se ele é viável ou não economicamente e o conhecimento do consumo energético pode ajudar nesta avaliação.

Bolton et alii (1996) propuseram algumas figuras de mérito para quantificar e, assim, poder comparar diferentes tecnologias. Essas relações são inversamente proporcionais à eficiência, isto é, quanto menor seus valores, maior a eficiência do processo oxidativo em questão. Uma dessas relações foi denominada EE/O (Energia Elétrica por Ordem), e é definido como a energia elétrica em kWh requerida na redução da concentração de um contaminante C de uma ordem de magnitude em 1 m^3 de água ou ar contaminado.

O cálculo de EE/O é geralmente feito quando a concentração do contaminante é baixa, ou seja, a reação obedece cinética de primeira ordem. A demarcação entre baixa e alta varia consideravelmente com o sistema, mas pode-se considerá-la em torno de 100 mg.L⁻¹. Deste modo, a quantidade de energia elétrica usada para decair de 10 a 1 mgC L⁻¹ é a mesma para decair de 10 a 1 µgC L⁻¹. Este conceito é importante pois combina intensidade luminosa, tempo de residência e percentual de destruição em uma medida única e simples. Já que os sistemas de oxidação avançados utilizando UV necessitam de dados relacionados à energia elétrica, vazão de operação e remoção para um dado tamanho de tanque de retenção, o valor de EE/O permite uma avaliação de custo para alta escala (AOT HANDBOOK, 1996). Cabe acrescentar que, além desse custo, deve-se levar em conta outros fatores como custo de operação, manutenção, produtos químicos, etc.

Em geral o valor de EE/O aumenta conforme o aumento da concentração e as expressões para o seu cálculo para reatores em batelada e com alimentação contínua podem ser dadas pelas equações (20) e (21), respectivamente.

$$EE/O = \frac{P.t.1000}{V.60.\log(C_i/C_f)} \quad (\text{Batelada}) \quad (20)$$

$$EE/O = \frac{P}{F.\log(C_i/C_f)} \quad (\text{Alimentação contínua}) \quad (21)$$

Onde:

EE/O é a energia elétrica por ordem de magnitude por m³.

P é a potência da lâmpada (kW);

t é o tempo requerido no processo de degradação;

V é o volume de água tratada (L);

C_i e C_f são as concentrações inicial e final do poluente (mol.L⁻¹).

F é a vazão em m³.h⁻¹

A dose de UV recebida e os custos operacionais (em dólares), que envolvem tanto energia elétrica quanto peróxido de hidrogênio são expressos pelas equações (22) a (24), respectivamente. A equação (25) representa o custo operacional total (AOT HANDBOOK, 1996).

$$\text{Dose UV} = EE / O \cdot \log(C_i / C_f) \quad (22)$$

$$\text{Custo energético} = \text{Dose UV} \cdot \text{Custo de energia elétrica} (0,08.kWh^{-1}) \quad (23)$$

$$\text{Custo de } H_2O_2 = [H_2O_2] (mg.L^{-1}) \cdot 0,006.mg^{-1}.L \quad (24)$$

$$\text{Custo operacional total} = 1,45 \cdot \text{Custo energético} + \text{Custo de } H_2O_2 \quad (25)$$

São muito poucos os trabalhos em que a eficiência é calculada utilizando o parâmetro EE/O, como o de Bolton et alii (1998). Entretanto, este é um conceito extremamente importante e tende a ser utilizado com muito maior frequência quando o interesse na aplicação desses processos aumentar.

3.9 – Aplicação dos Processos Oxidativos Avançados

Devido à extrema complexidade dos efluentes industriais e a diversidade de compostos que podem ser encontrados nos mesmos, cada estudo de viabilidade técnica e econômica de tratamento deve ser realizado de maneira isolada. Isto é, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes (FREIRE et alii, 2000).

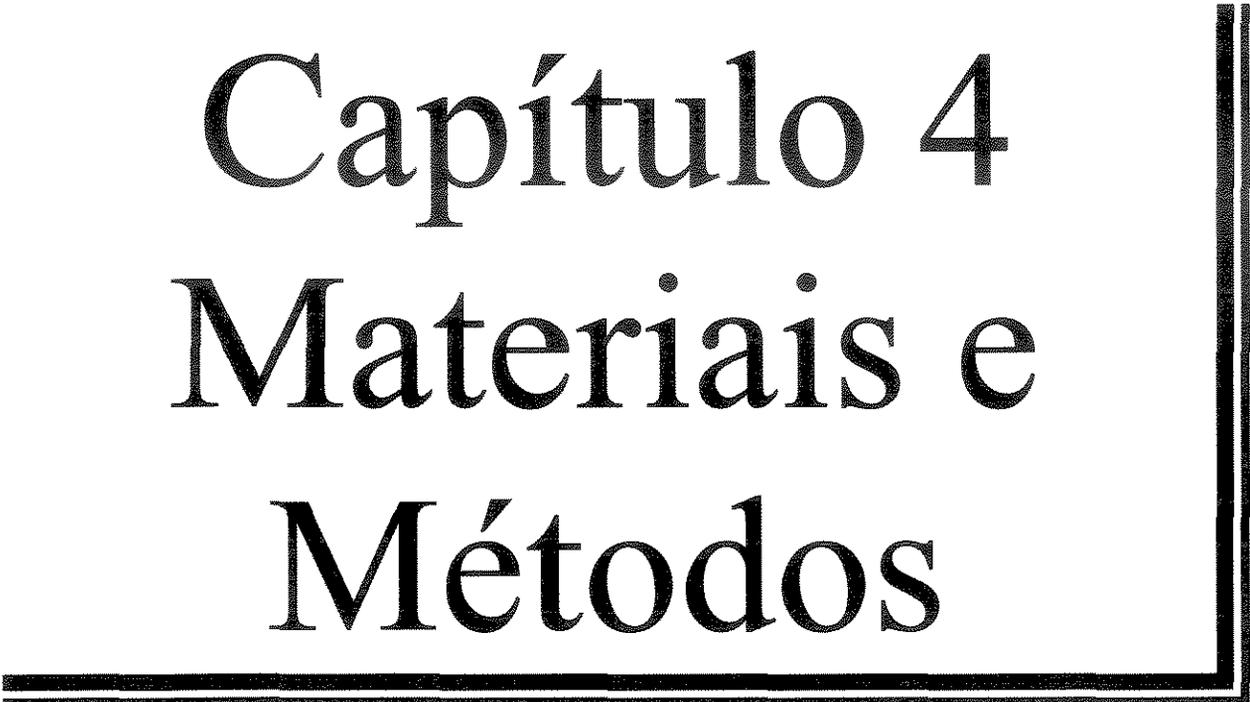
Desde o surgimento dos primeiros sistemas de radiação UV na década de 70, ocorreu um grande desenvolvimento de todos os ramos envolvidos nesses processos. As lâmpadas de baixa pressão e baixa potência, lâmpadas de UV de mercúrio monocromáticas

estão sendo substituídas pelas de alta intensidade e de média pressão, tornando os sistemas mais compactos e com menor custo. Os oxidantes e catalisadores estão sendo utilizados de forma conjunta, o que contribui grandemente para o aumento da eficiência em relação a aplicações em que eles eram usados de forma única. Além disso, os equipamentos para análise estão cada vez mais desenvolvidos e os processos estão sendo operados por controladores automatizados, que permitem dosagem, monitoramento e controle de forma a tornar o processo mais eficiente e menos custoso. Além disso, já existem no mercado alguns sistemas de tratamento em que é possível reduzir a concentração ou até mesmo eliminar a presença de vários contaminantes tanto em fase aquosa quanto em fase gasosa, como os sistemas das empresas Calgon Carbon Corporation, US Filter, WEDECO, Magnum, Zentox (EPA HANDBOOK, 1998).

Capítulo 4

Materiais e

Métodos

A decorative L-shaped border consisting of two parallel black lines, one horizontal and one vertical, framing the bottom and right sides of the text.

4 – Materiais e Métodos

4.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados neste projeto estão relacionados na TAB. 4.1.

TABELA 4.1 – Reagentes utilizados

Reagente	Fórmula química	Marca	Concentração
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Degussa	50% m/m
Dióxido de titânio	TiO_2	Degussa (P 25)	-
Sulfato ferroso amoniacal	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$	Carlo Erba	P.A.
Sulfato ferroso	$FeSO_4 \cdot 5 H_2O$	Synth	P.A.
Fenol	C_6H_5OH	Nuclear	P.A.
Iodeto de potássio	KI	Synth	P.A.
Metavanadato de amônio	NH_4VO_3	Merck	P.A.
Isopropóxido de titânio (IV)	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	Aldrich	97 %
2-propanol	$CH_3CH(OH)CH_3$	Sigma	P.A.
Acetilcetona	$C_5H_8O_2$	Vetec	P.A.
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Vetec	P.A. 95-99 %
Ácido nítrico	HNO_3	Synth	P.A. 64-66 %
Hidróxido de sódio	NaOH	Merck	P.A.
Tiosulfato de sódio	$Na_2S_2O_3$	Vetec	P.A.
Oxigênio N 40	O_2	Air Liquid	99,99 %
Amido solúvel	$C_6H_{10}O_5$	Mallinckrodt	P.A.
Triton TM X-100	Terc-octilfenoxipolietoxietanol	Sigma	-

4.2 - Equipamentos

Os equipamentos utilizados durante a realização deste trabalho foram:

- Reator fotoquímico, modelo Advantage 12 – Trojan
- Ozonizador - Ozocav - ZT 21– Inter Ozone Ingenieria Ecologica, Chile
- Bomba Centrífuga - Aflon
- Agitador - Fisaton
- Analisador de Carbono Orgânico Total - TOC-5000 – Shimadzu
- Espectrofotômetro Micronal – modelo B 382 com cubeta de quartzo
- Espectrômetro de Massas ABB Extrel com quadrupolo simples e sonda de Membrana 125 μm de silicone,
 - Bombona de plástico com volume de 10, 25 e 50 L.

4.3 – O reator fotoquímico

Os ensaios de degradação foram realizados utilizando um reator fotoquímico de aço inoxidável, modelo Advantage 12, da Trojan, com 6 cm de diâmetro, 94 cm de comprimento, com um volume útil de 2,25 L e contendo no seu interior uma fonte luminosa de UV de 65 W de baixa potência, a partir do qual foram feitas as modificações necessárias. A FIG. 4.1 ilustra a foto deste reator, com as mangueiras para entrada e saída da solução a ser tratada e o painel de controle da fonte luminosa. Este painel mostra uma luz verde quando a lâmpada está em pleno funcionamento e uma luz vermelha quando há algum tipo de problema, seja no sistema elétrico ou mesmo com a própria lâmpada.

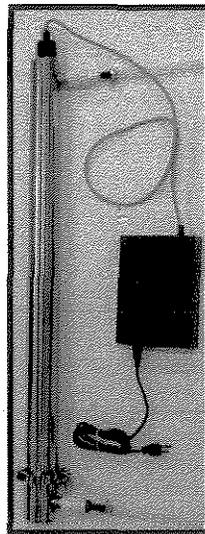


FIGURA 4.1 – Foto do reator fotoquímico utilizado neste trabalho, com as mangueiras para entrada e saída da solução a ser tratada e o painel de controle da fonte luminosa.

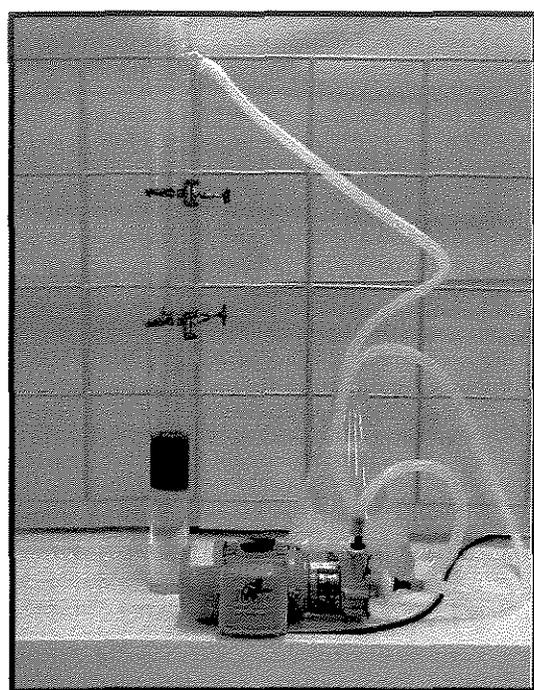
4.3.1 - Reator fotoquímico com leito fluidizado

De acordo com o projeto inicial, o fotocatalisador TiO_2 estaria presente no sistema reacional na forma suportada, em pequenas esferas, formando um leito que poderia ser fluidizado em função da taxa aplicada. No sistema fluidizado (ou expandido), uma fase fluida escoou por uma fase sólida particulada. Em alguns casos, a fase sólida é estacionária; em outros, a velocidade do fluido é suficientemente grande para que o momento transferido para as partículas sólidas equilibre a força gravitacional e o leito se expanda como se fosse uma fase fluida (FOUST et alii, 1982). Desta forma, o catalisador permanece espalhado por toda a área do reator, tornando maior a absorção dos fótons emitidos pela fonte luminosa e não necessita ser recuperado numa etapa posterior, o que torna este modelo vantajoso.

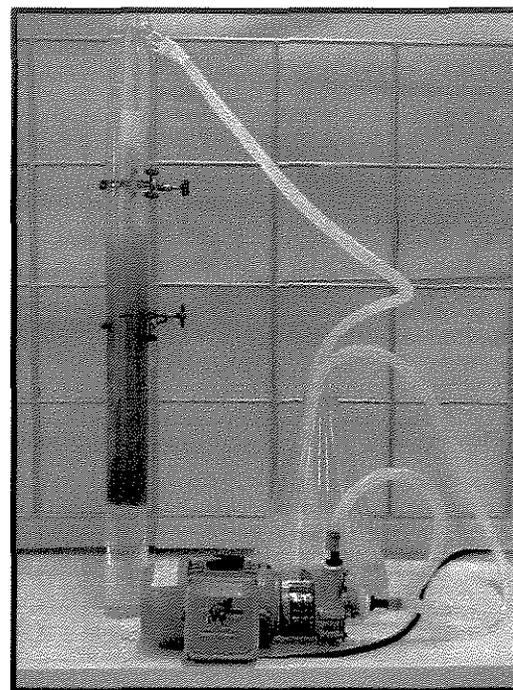
Para que este objetivo fosse alcançado, foi confeccionado um reator utilizando um cilindro de vidro de dimensões iguais às do reator citado, tornando possível observar o comportamento do leito no seu interior. Foram feitas medidas da sua expansão em função do tipo e quantidade de leito e também da vazão de entrada de água. Estes ensaios, os quais não estão aqui descritos, foram feitos utilizando diferentes partículas (areia, vidro, sílica) e com diferentes

granulometrias (0,044 mm a 1 mm de diâmetro), para formarem o leito catalítico dentro do reator.

Após inúmeros ensaios terem sido realizados, conseguiu-se obter um leito que ao se expandir, manteve a integridade da sua superfície horizontal superior e preencheu grande parte do reator. Além disso, permitiu uma sedimentação imediata do leito quando a entrada de fluido era bloqueada e permaneceu numa região bem definida, dentro do reator, o que impedia sua perda. Neste caso foram utilizadas partículas de vidro de 0,5 a 0,9 mm de diâmetro e uma vazão de alimentação de $175 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e a FIG. 4.2 ilustra as fotos deste ensaio de fluidização.



(a)



(b)

FIGURA 4.2 – Fotos do ensaio de fluidização utilizando partículas de vidro de 0,5 a 0,9 mm de diâmetro e uma vazão de alimentação de $175 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$: (a) leito em repouso e (b) leito fluidizado.

Foram avaliados diferentes procedimentos capazes de suportar o catalisador TiO_2 nessas partículas de vidro citadas, entretanto, os resultados obtidos não foram satisfatórios. Foi constatado que o mesmo era arrastado continuamente, efeito causado por dois fatores: o primeiro pelo atrito entre as próprias partículas no momento entre o estado estacionário e o início da fluidização e o segundo pelo atrito entre elas e o fluido. Na fluidização, a primeira contribuição tende a diminuir, mas a segunda se mantém (FOUST et alii, 1982). Assim, depois de 2 anos de investigações neste assunto, o possível uso de um leito fluidizado foi descartado.

4.3.2 - Reator fotoquímico com leito fixo

Em uma segunda etapa, foram propostas duas mudanças em relação à forma do suporte da camada de TiO_2 no reator, as quais podem ser vistas nas fotos da FIG. 4.3. Na primeira delas, o catalisador foi adsorvido num conjunto de 8 hastes de vidro com 0,2 cm de raio e 87 cm de comprimento, totalizando 875 cm^2 de área superficial catalítica. Estas hastes foram inseridas no reator por uma abertura feita na sua base inferior e ficaram presas por dois suportes internos, permitindo que elas ficassem dispostas regularmente de maneira a ficarem imersas na solução, entre a fonte luminosa e a parede interna do reator. Na outra forma, o catalisador foi suportado na superfície interna de um cilindro de vidro com 1mm de espessura, totalizando uma área superficial de 1.340 cm^2 . Além disso, com o objetivo de aumentar a turbulência dentro do reator, foi feita uma outra mudança, com a inserção de anteparos (“baffles”). Nas fotos da FIG. 4.4 pode-se ver a ilustração do cilindro inserido no reator de aço inox, de modo que suas superfícies ficassem em contato e o mesmo reator com a presença dos anteparos.

É importante salientar que a introdução no reator, tanto das hastes quanto do cilindro, não alterou o volume útil significativamente. Uma outra possibilidade para aumentar a turbulência no sistema é o borbulhamento de ar na base do reator (TEIXEIRA, 1997). Entretanto, neste trabalho, optou-se por avaliar a turbulência sem a adição de outros insumos.

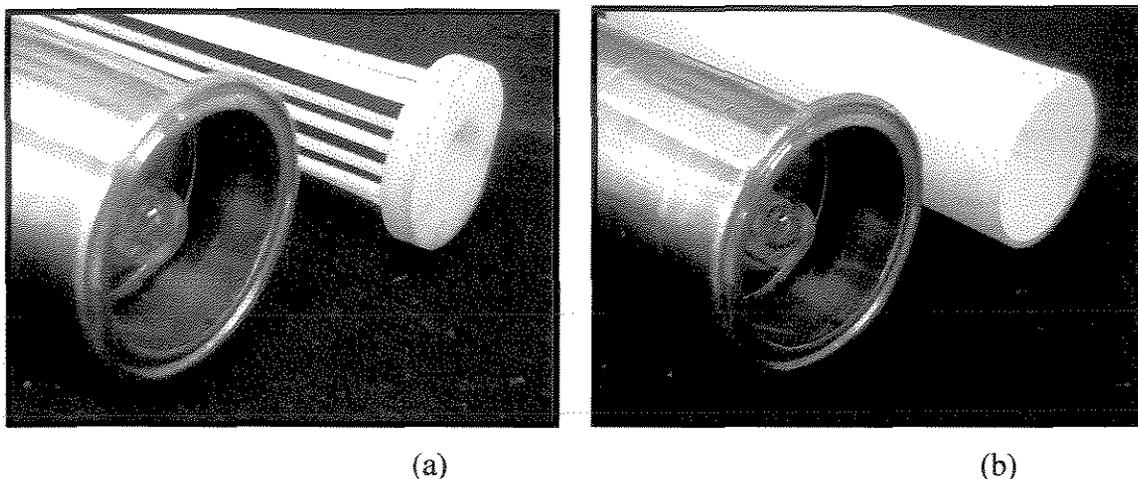


FIGURA 4.3 – Fotos de duas formas diferentes do suporte da camada do fotocatalisador TiO_2 no reator fotoquímico; (a) em um conjunto de hastes de vidro e (b) em um cilindro de vidro.

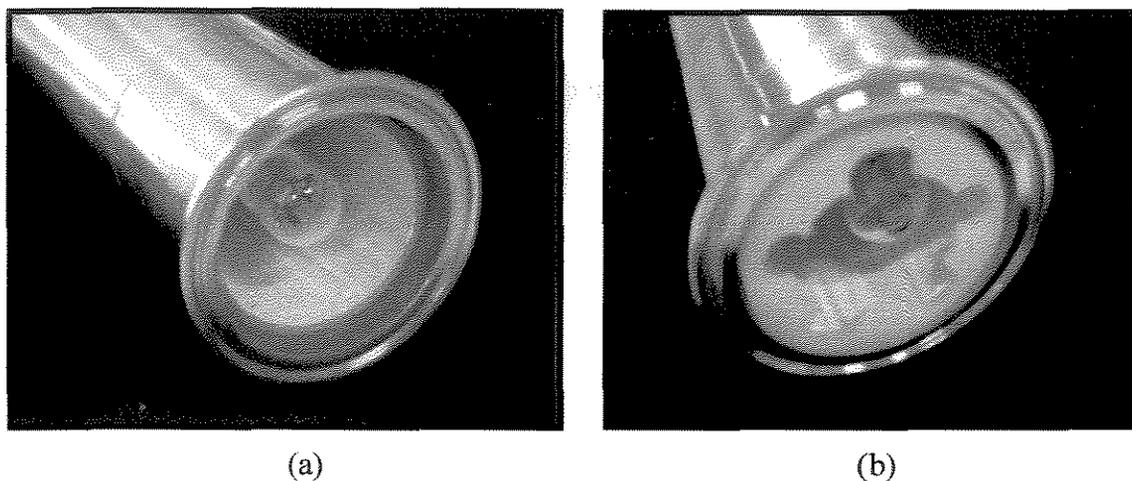


FIGURA 4.4 – Fotos do cilindro de vidro inserido no reator fotoquímico de aço inox (a) sem a presença de anteparos e (b) com a presença dos anteparos.

4.4 - Os ensaios de degradação

A parte experimental descrita neste trabalho foi dividida em 3 partes diferentes, cada uma delas com objetivos específicos, mas visando um objetivo comum, que é avaliar e comparar

a utilização de diferentes Processos Oxidativos Avançados na degradação de fenol presente em soluções preparadas em laboratório e de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais. A descrição de cada uma delas é mostrada a seguir. É importante lembrar que esses processos serão avaliados em relação à sua eficácia, que é a capacidade do sistema de mineralizar totalmente o fenol, pela medida do COD e também em relação à sua eficiência, que é representada pela quantidade de fenol mineralizado em função do tempo de ensaio.

4.4.1 - Parte 1: Comparação de diferentes POA na degradação de fenol

Na primeira parte foram avaliados diferentes processos que combinaram H_2O_2 , O_3 , TiO_2 , reagente de Fenton e radiação UV na degradação de fenol em soluções preparadas em laboratório. Foram analisados os efeitos dos oxidantes de forma única ou combinados entre si, segundo o planejamento de ensaios descritos na TAB. 4.2.

TABELA 4.2 - Planejamento dos ensaios de degradação utilizando oxidante único ou combinados entre si

1 oxidante	2 oxidantes	3 oxidantes	4 oxidantes
H_2O_2	H_2O_2 / UV	H_2O_2 / UV/ O_3	UV/ O_3 / Fe^{2+} / TiO_2
UV	H_2O_2 / O_3	H_2O_2 / UV/ TiO_2	H_2O_2 / UV/ O_3 / TiO_2
O_3	H_2O_2 / TiO_2	H_2O_2 / O_3 / TiO_2	
Fenton	UV/ O_3	UV/ O_3 / Fenton	
TiO_2	UV/ Fenton	UV/ O_3 / TiO_2	
	UV/ TiO_2	UV/ Fenton / TiO_2	
	O_3 / Fenton	O_3 / Fenton / TiO_2	
	O_3 / TiO_2		
	Fenton / TiO_2		

A foto da FIG. 4.5 ilustra a montagem experimental da primeira parte deste trabalho.

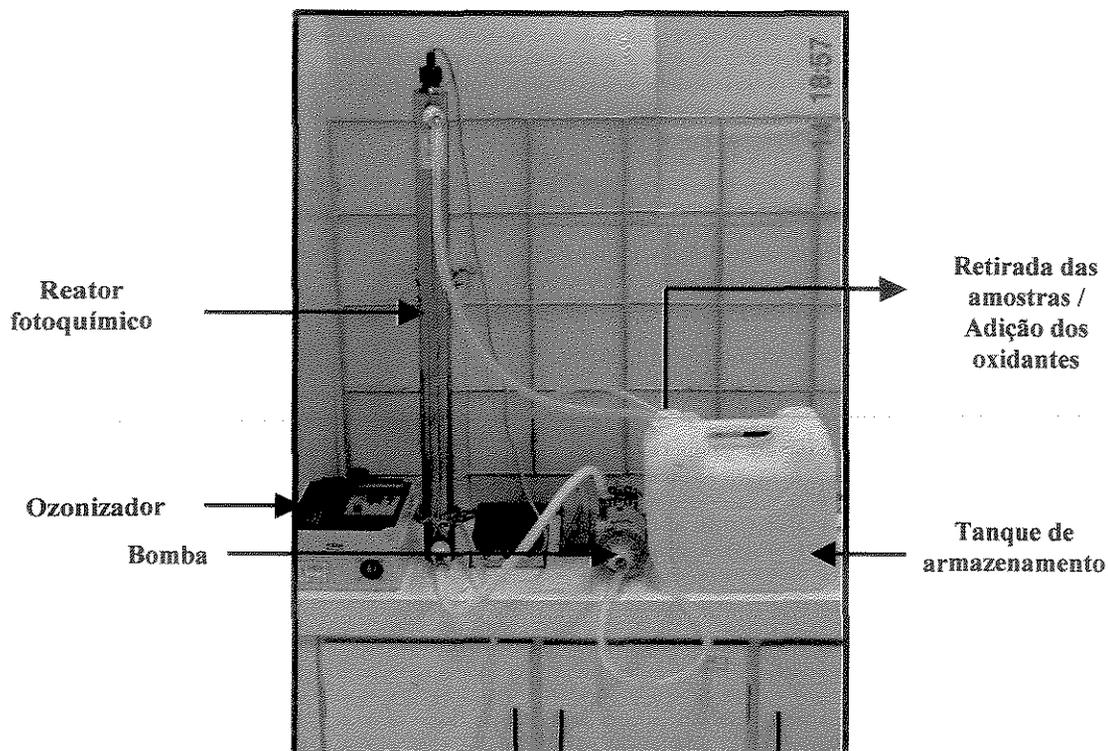


FIGURA 4.5 – Foto da montagem experimental utilizada na Parte 1 – Comparação de diferentes POA na degradação de fenol.

Nesta etapa do trabalho, todos os ensaios foram realizados na forma de batelada, com recirculação de um volume de solução igual a 6,75 L, que corresponde a três vezes o volume do reator fotoquímico. A vazão de recirculação foi mantida em $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ utilizando-se uma bomba centrífuga, que permitia o bombeamento contínuo da solução entre o reator e um tanque de armazenamento, no qual a solução era mantida em agitação. A operação deste reator foi feita em fluxo ascendente e a vazão foi medida utilizando-se uma proveta e um cronômetro.

Todos os ensaios utilizaram fenol como composto numa solução com concentração de Carbono Orgânico Dissolvido ($C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$), o que corresponde a aproximadamente $130 \text{ mg fenol}\cdot\text{L}^{-1}$. Essas soluções eram preparadas adicionando-se fenol em água destilada até que a concentração de $100 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ fosse atingida.

A análise de COD, tanto da solução inicial, quanto para o monitoramento das reações, foram feitas utilizando-se o analisador de Carbono Orgânico Total - TOC-5000 – Shimadzu. Este monitoramento foi feito retirando-se amostras da solução do tanque de armazenamento em intervalos de tempo definidos pela necessidade do ensaio. O volume de amostra retirado foi de aproximadamente 3 mL, o que é suficiente para que a análise seja feita adequadamente. O objetivo foi promover a degradação do fenol até atingir a concentração de 1 mgC.L^{-1} . Entretanto, quando as condições do ensaio não permitiram que fosse alcançado tal valor, o experimento foi monitorado até que a concentração de COD ficasse inalterada. É importante salientar que os resultados obtidos foram apresentados na forma de gráficos, relacionando a variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio e não do tempo de irradiação. Embora o tempo que a solução permanece sob irradiação é menor do que o tempo total de ensaio, para o cálculo da energia elétrica consumida, este fato não importa.

Nos casos em que foi utilizado o ozônio como oxidante auxiliar, sua produção ocorreu no próprio local, utilizando um ozonizador marca Ozocav, modelo ZT 21 da Inter Ozone Ingenieria Ecológica (Chile) e sua introdução no sistema reacional foi feita de forma contínua no tanque de armazenamento. Nos ensaios envolvendo H_2O_2 ou o reagente de Fenton, a adição desses insumos foi realizada também no tanque de armazenamento, de forma única no início do ensaio, a não ser que tenha sido feita alguma ressalva na descrição do ensaio. Na primeira etapa deste trabalho, o fotocatalisador TiO_2 esteve presente suportado num conjunto de 8 hastes de vidro, como já foi citado anteriormente.

4.4.2 - Parte 2: A hidrodinâmica do reator

Na segunda parte do trabalho foram avaliados parâmetros como vazão de recirculação da solução pelo reator fotoquímico, concentração de H_2O_2 e volume do tanque de armazenamento. A montagem experimental da segunda parte do trabalho é muito semelhante à da primeira, com a diferença de que os oxidantes ozônio e reagente de Fenton não estiveram mais presentes. A foto da FIG. 4.6 ilustra a montagem experimental em questão.

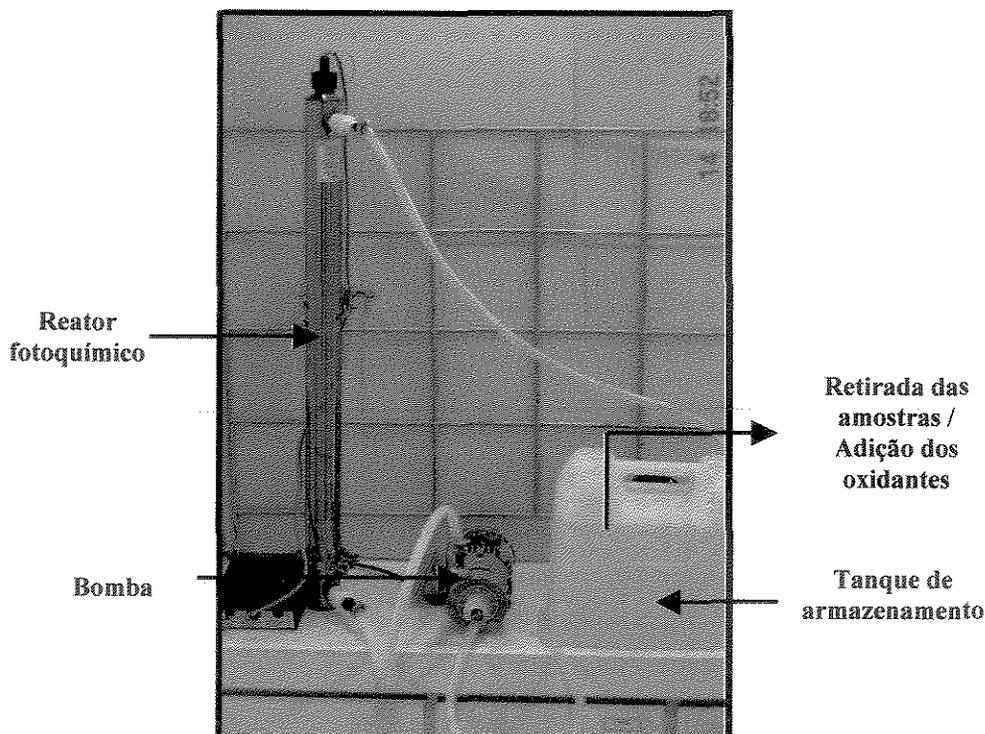


FIGURA 4.6 – Foto da montagem experimental utilizada na Parte 2 – A hidrodinâmica do reator.

Da mesma forma que na primeira parte do trabalho, todos os ensaios fotocatalíticos foram realizados na forma de batelada, com recirculação da solução de fenol utilizando uma bomba. Foram utilizadas soluções de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mg.C.L}^{-1}$ e o peróxido de hidrogênio foi adicionado em duas diferentes concentrações: 300 e 600 mg.L^{-1} , sempre de forma única no início da reação. A solução foi transferida continuamente do reator para o tanque de armazenamento, onde amostras foram retiradas em intervalos de tempo adequados e a degradação do fenol foi monitorada pelo decaimento na concentração de COD em função do tempo de ensaio.

Diferentemente da primeira parte do trabalho, o volume do tanque de armazenamento, contendo a solução a ser tratada, teve o seu tamanho variado, conforme é mostrado na TAB. 4.3.

TABELA 4.3 – Variação no tamanho dos tanques de armazenamento

Tamanho do tanque de armazenamento	Volume de solução a ser tratada em relação ao volume do reator fotoquímico	Volume de solução a ser tratada (L)
Pequeno	3 vezes	6,75
Médio	10 vezes	22,5
Grande	20 vezes	45,0

A vazão de recirculação foi variada entre os valores de 2 L.min⁻¹, 8 L.min⁻¹ e 22 L.min⁻¹, independentemente do tamanho do tanque de armazenamento usado.

Estes ensaios tiveram, então, o objetivo de avaliar a eficiência do processo de degradação do fenol utilizando três volumes de reservatório, três vazões de recirculação e duas concentrações de peróxido de hidrogênio.

Nesta parte do trabalho, os ensaios foram divididos em duas etapas: a primeira, na qual foram avaliados os processos homogêneos, utilizando H₂O₂ e UV e a segunda, na qual foram avaliados os processos heterogêneos, utilizando H₂O₂, UV e o catalisador TiO₂ suportado nas hastes, no cilindro e no cilindro com os anteparos.

4.4.3 - Parte 3: Reator operando com alimentação contínua

Nesta etapa do trabalho, optou-se por trabalhar com uma nova montagem experimental, definida como Reator Completamente Misturado com Alimentação Contínua. Neste novo modelo de ensaio, a solução a ser degradada permaneceu num reservatório com volume mínimo para permitir a recirculação. Além disso, mais solução de fenol foi continuamente adicionada e retirada deste sistema utilizando vazões similares de alimentação e descarte. A foto da montagem deste sistema experimental está apresentada na FIG. 4.7.

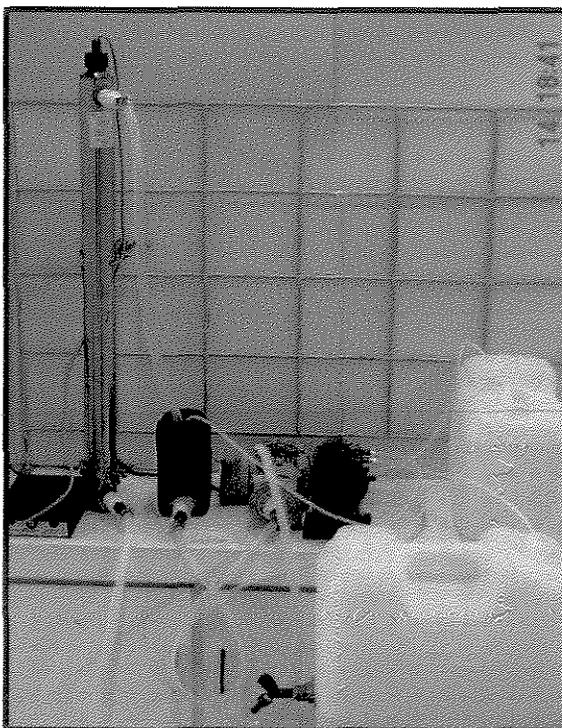


FIGURA 4.7 – Foto da montagem experimental utilizada na Parte 3 – Reator operando com alimentação contínua.

O circuito externo, o qual alimenta o circuito interno foi usado para bombear a solução de fenol a uma vazão conhecida. Tendo em vista que há uma constante retirada do sistema (descarte do efluente tratado), torna-se muito fácil monitorar o COD no efluente que está sendo descartado. A operação do sistema foi iniciada com vazões muito pequenas do efluente. A cada incremento da vazão, esperou-se até que o valor de COD no efluente descartado fosse constante. A taxa de reciclo foi variada independentemente do circuito externo, o que permite isolar e otimizar o aspecto hidrodinâmico do reator.

Todos os ensaios fotocatalíticos desta etapa do trabalho foram realizados utilizando solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$ e peróxido de hidrogênio em duas concentrações, de 300 e 600 mg.L^{-1} . O reciclo interno foi feito com um volume total de 4 L, sendo que 2,25 L permanecem dentro do reator fotoquímico e 1,75 dentro do reservatório. A vazão de recirculação interna foi de 22 L.min^{-1} , a vazão ótima encontrada na parte anterior do trabalho. Cabe acrescentar que a partida da reação foi feita utilizando 4 L de água destilada e o oxidante foi

adicionado no reservatório externo, que contém fenol. As amostras foram retiradas do reservatório do reciclo interno em intervalos regulares de tempo para análise de Carbono Orgânico Dissolvido e de peróxido de hidrogênio residual.

Durante o decorrer do projeto também foram feitos 8 estudos de caso usando diferentes POA, cujos resultados estão mostrados na forma de Anexo.

4.5 - Procedimentos experimentais

Nos sub itens apresentados a seguir são descritos o procedimento de adsorção do fotocatalisador nas matrizes utilizadas e os métodos de análise de ozônio, COD, peróxido de hidrogênio, absorvância e BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno) durante as reações de degradação.

4.5.1 - O processo de adsorção do TiO_2

Inicialmente as superfícies de vidro que iriam ser recobertas pelo catalisador foram jateadas para que o processo de adsorção fosse mais eficiente. Em seguida, foram preparadas duas soluções de acordo com a descrição a seguir:

Solução A – Foi adicionado isopropóxido de titânio (IV) ao 2-propanol numa razão de 1:3 (v:v).

Solução B – Foram adicionados em um almofariz 12 g de dióxido de titânio, 4 mL de água deionizada e 0,4 mL de acetilcetona. Estes reagentes foram misturados até que fosse obtida uma pasta homogênea e, em seguida, foram adicionados 25 mL de água deionizada e 0,2 mL de TritonTM X-100.

Após o preparo dessas soluções, iniciou-se o processo de adsorção, aplicando-se uma camada da solução A nas matrizes de vidro, como o auxílio de uma bagueta de vidro com a ponta revestida de algodão. Em seguida elas foram secas, inicialmente à temperatura ambiente e,

depois, na mufla à 450 °C por 30 minutos. Este procedimento de aplicação da solução e secagem foi repetido mais duas vezes com a solução A e outras duas com a solução B.

Cabe acrescentar que o processo de adsorção descrito acima fornece uma camada firme, fixa e regular de TiO_2 , assemelhando-se a uma tinta branca. Além disso, este material não é arrastado pela solução, permanecendo no reator por um longo tempo, sem prejuízo da sua integridade e eficiência. Isso foi comprovado na prática pela realização de ensaios confirmativos, mas que não estão apresentados neste trabalho. Além disso, não houve a necessidade de novas aplicações das soluções descritas anteriormente, pois a superfície catalítica não sofreu alteração física durante todo o tempo decorrido na realização deste projeto.

4.5.2 - Determinação da concentração de ozônio

A produção de ozônio foi feita por um gerador que produz ozônio a partir de oxigênio, submetendo-o a um campo de radiações eletromagnéticas de alta frequência no interior de uma câmara de reação. O reator contém eletrodos de descarga, que são tubos de cristal de alta resistência, cobertos exterior e interiormente com finos eletrodos de aço inoxidável. Através deste cristal se produz uma descarga de alta tensão, alta frequência e baixa potência, que decompõe a molécula de oxigênio numa reação em cadeia, ocasionando a formação da molécula de ozônio.

O ozonizador utilizado neste trabalho, modelo Ozocav - ZT 21 da Inter Ozone Ingenieria Ecológica (Chile) produz ozônio de acordo com 3 níveis de produção. Além disso, a quantidade de ozônio gerado pode variar conforme a vazão de entrada de oxigênio, bem como a sua qualidade. Neste trabalho foi utilizado oxigênio ultra puro (N 40) da Air Liquid, ligado a um tubo em U contendo sílica gel para que fosse retirada qualquer umidade. A vazão de oxigênio foi controlada por um manômetro e a quantificação do ozônio gerado foi feita pelo método iodométrico descrito no Standard Methods (2350 E), que consiste em borbulhar ozônio em dois frascos lavadores em série contendo solução de KI por 10 minutos. Uma solução de coloração amarelada (I_2) indica a presença de ozônio e a equação (26) representa esta reação.



Em seguida, adicionam-se a esta solução 10 mL de H₂SO₄ 1M e titula-se com Na₂S₂O₃ 0,025M até a coloração amarela desaparecer. Adiciona-se, então, um volume variável de 1 a 2 mL de solução indicadora de amido e continua-se titulando até o desaparecimento da coloração azulada. A dose de ozônio (em mg.min⁻¹) é então calculada utilizando a equação (27):

$$\text{Dose de ozônio (mg. min}^{-1}\text{)} = \frac{(V_A + V_B) \cdot M \cdot 2400}{T} \quad (27)$$

Onde:

V_A é o volume de Na₂S₂O₃ para o frasco A (mL);

V_B é o volume de Na₂S₂O₃ para o frasco B (mL);

M é a molaridade do Na₂S₂O₃;

T é o tempo de ozonização (min)

Neste trabalho a vazão de oxigênio foi fixada em 0,2 L.min e o nível de produção no nº 1, gerando ozônio numa vazão de 100 mg.min⁻¹.

4.5.3 - Determinação da concentração de Carbono Orgânico Dissolvido

O monitoramento das reações de degradação foi feito pela análise de COD utilizando o Analisador de Carbono Orgânico Total - TOC 5000 da Shimadzu, que determina o conteúdo de carbono orgânico e inorgânico de uma amostra (em mgC.L⁻¹) de acordo com duas etapas. Inicialmente o conteúdo de Carbono Total (CT) da amostra é determinado após a injeção da mesma em um forno a 680 °C contendo um catalisador. O CO₂ liberado na combustão é quantificado por absorção em infravermelho não dispersivo, fornecendo a concentração de carbono total. Em seguida, o conteúdo de Carbono Inorgânico (CI), proveniente de carbonatos e bicarbonatos, é quantificado quando a amostra é acidificada e o CO₂ liberado, sendo medido da

mesma forma que o CT. O COT da amostra é calculado por diferença entre o conteúdo de CT e CI. É importante lembrar que, neste trabalho, como todo o carbono presente está na forma dissolvida, será usado o termo COD.

4.5.4 - Determinação da concentração de H₂O₂

O consumo de peróxido de hidrogênio durante as reações de degradação foi acompanhado pelo método colorimétrico de metavanadato de amônio, onde o oxidante, reagindo com uma solução ácida de metavanadato de amônio, forma um produto colorido, que absorve na região visível do espectro, em 450 nm (OLIVEIRA et alli, 2001). O resultado foi expresso em relação à concentração medida no tempo inicial (C/C_0), em função do tempo de degradação e as medidas de absorbância foram feitas no Espectrofotômetro Micronal – modelo B 382.

4.5.5 - Determinação da absorbância

O monitoramento da absorbância dos subprodutos de degradação foi feito pela medida espectrofotométrica direta no comprimento de onda de 254 nm utilizando o Espectrofotômetro Micronal – modelo B 382 com cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Esta medida foi feita com o objetivo de determinar se os produtos que estavam sendo formados absorviam radiação neste comprimento de onda, pois, assim, poderiam estar competindo pelos fótons emitidos pela fonte luminosa.

4.5.6 - Determinação da concentração de BTX

As determinações de BTX de alguns dos ensaios utilizando efluentes industriais foram feitas utilizando a Técnica MIMS (Membrane Introduction Mass Spectrometry), num Espectrômetro de Massas ABB Extrel com quadrupolo simples e sonda de Membrana 125 µm de silicone, com limite de detecção abaixo de 10 ng/L, ou seja, partes por trilhão (ppt).

Capítulo 5

Resultados e

Discussão

5 – Resultados e Discussão

Esta etapa do trabalho, que envolve a apresentação dos resultados obtidos e a discussão dos mesmos, foi dividida em 3 partes, que são mostradas a seguir. Além disso foram apresentados como anexo 8 estudos de caso, utilizando diferentes POA, na degradação de efluentes industriais.

5.1 - Parte 1: Comparação de diferentes POA na degradação de fenol

Na primeira parte do trabalho foram avaliados diferentes processos que combinam H_2O_2 , O_3 , TiO_2 , reagente de Fenton e radiação UV na degradação de soluções de fenol preparadas em laboratório. Foram analisados os efeitos dos oxidantes utilizados de forma única ou combinados entre si, segundo o planejamento de ensaios descritos na TAB. 4.2. As condições experimentais foram descritas no item 4.4.2 e o esquema simplificado dos ensaios fotocatalíticos é apresentado na FIG. 5.1.

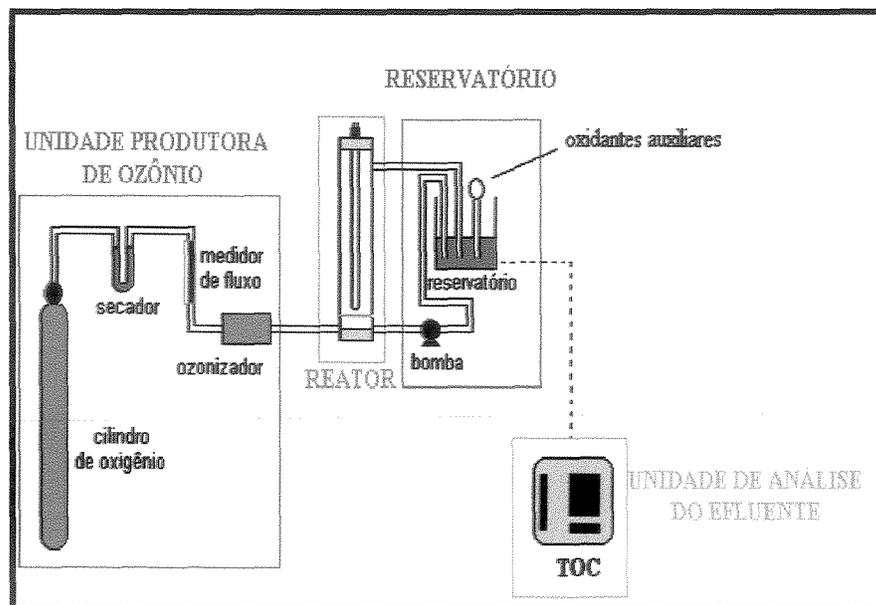


FIGURA 5.1 – Esquema simplificado dos ensaios realizados na Parte 1 – Comparação de diferentes POA na degradação de fenol.

5.1.1 - Ensaios preliminares para controle

Inicialmente foram avaliadas duas contribuições: a primeira relacionada à fotólise do fenol, provocada pela exposição da solução somente à radiação UV e a segunda relacionada à degradação provocada somente pelo H_2O_2 , onde a solução foi recirculada no reator, na presença do oxidante e com a fonte luminosa apagada. Além disso, como durante os ensaios de degradação a solução de fenol permaneceu em recirculação pelo reator fotoquímico, causando um pequeno acréscimo da sua temperatura, foi avaliado também o efeito causado pela perda de fenol por evaporação. Nesse caso a solução de fenol foi recirculada no reator com a luz apagada e sem a presença de H_2O_2 . A variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, para estes experimentos de controle, pode ser observada nas curvas da FIG. 5.2.

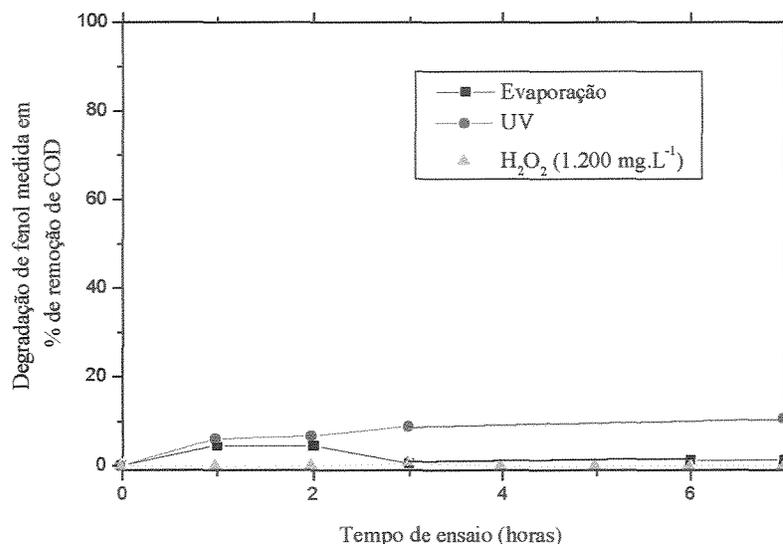


FIGURA 5.2 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, causada pela evaporação, fotólise e degradação por H₂O₂, de fenol em uma solução com C_{COD} = 100 mgC.L⁻¹.

Na FIG. 5.2 é mostrado que a diminuição no valor de COD para a amostra que foi submetida à evaporação foi desprezível, o que já era esperado, uma vez que o fenol não é volátil. Em relação à amostra que foi submetida à adição de H₂O₂, notou-se o mesmo comportamento, o que também não foi surpresa, já que a degradação de fenol pelo H₂O₂, sem coadjuvantes, não tem grande eficácia. Assim, é mais indicado o seu uso com sais de ferro, radiação UV, ou com oxidantes auxiliares (STEENSEN, 1997; SCHULTE et alii, 1995; MOKRINI et alii, 1997).

Em relação à solução de fenol que foi submetida ao processo de fotólise, os resultados obtidos demonstram que a degradação foi em torno de 10 %, para um período de ensaio de 7 horas. Isso ocorre devido ao fato da fonte luminosa em questão apresentar uma forte banda de emissão com comprimento de onda na região de 254 nm, que é absorvida pelo fenol, provocando

sua degradação. A literatura mostra um grande número de trabalhos em que a fotólise com UV em 254 nm é tida como um caminho para eliminar compostos orgânicos tóxicos presentes na água. Entretanto, a maioria desses estudos foi feita apenas para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação que envolvem geração de radicais hidroxila, como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$. Isso ocorre porque, neste comprimento de onda, a irradiação sozinha tem eficiência muito baixa na remoção de contaminantes da água (HUANG et alii, 1993; LEGRINI et alii, 1993; PREIS et alii, 1995; KALLAS et alii, 1995; TRAPIDO et alii, 1997).

No comprimento de onda de 254 nm, apenas a desinfecção de águas tem eficiência grande, pois os fótons emitidos pela fonte luminosa são capazes de inativar uma série de microorganismos patogênicos presentes na água, sem a necessidade de nenhum coadjuvante (DONAIRE, 2001).

5.1.2 - Avaliação da contribuição do H_2O_2

Em seguida, avaliou-se o efeito da adição de H_2O_2 em diferentes concentrações (300, 600 e 1.200 mg.L^{-1}) em conjunto com a radiação UV na degradação de uma solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$. Estes valores foram escolhidos de modo a variar a proporção $C_{\text{H}_2\text{O}_2} : C_{\text{COD}}$ entre 3:1 a 12:1. Nesses ensaios o oxidante foi adicionado ao sistema reacional no início do processo. A variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio pode ser observada nas curvas da FIG. 5.3.

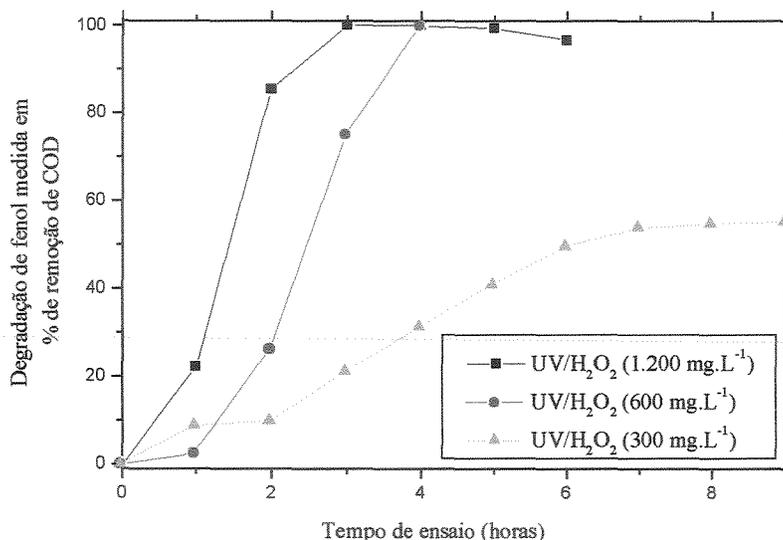


FIGURA 5.3 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, causada pela adição de peróxido de hidrogênio em 3 diferentes concentrações (300, 600 e 1.200 $mg.L^{-1}$) em conjunto com UV na degradação de fenol em uma solução com $C_{COD} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$.

A equação (3.11) mostrada anteriormente indica que a ação combinada do sistema H_2O_2/UV é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente, pois ocorre a produção de radicais hidroxila, que são altamente oxidantes.

Pela FIG. 5.3 pode-se notar que foram obtidos valores de degradação de COD de 100 %, tanto para a proporção $C_{H_2O_2}:C_{COD} = 12:1$ quanto para a proporção $C_{H_2O_2}:C_{COD} = 6:1$. Entretanto, o tempo envolvido na degradação total do fenol aumenta aproximadamente 30 % quando a concentração do oxidante é reduzida de 1.200 para 600 $mg.L^{-1}$. Quando a concentração de peróxido de hidrogênio diminuiu para 300 $mg.L^{-1}$, a máxima degradação obtida, depois de 7 horas de ensaio foi de 50 %. Isso pode ser um indicativo de que esta proporção entre fenol e H_2O_2

seja insuficiente para provocar a degradação total de uma solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$.

Cabe acrescentar que, em todos os ensaios apresentados, houve geração de produtos com cor e com alta absorbância em 254 nm, como benzoquinonas e hidroquinonas, entretanto, nos casos em que o oxidante esteve nas concentrações de 600 e 1200 mg.L^{-1} este estado transiente foi de curta duração. A geração de intermediários que possam competir, tanto com o H_2O_2 quanto com o composto alvo, pela absorção de fótons é sempre problemática nos processos fotomediados. Tanto o monitoramento da absorbância da solução quanto do consumo de peróxido de hidrogênio foram feitos somente para alguns ensaios e serão mostrados mais adiante.

Chen et alii (1997) em seu trabalho, no qual fenol foi degradado com o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, relataram que a combinação de UV com uma pequena quantidade de H_2O_2 já aumenta a eficiência do processo de degradação, entretanto, observaram também que a relação entre $C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{COD}} \approx 1$ produz uma degradação insignificante. Segundo este trabalho, uma relação adequada para a degradação de fenol é de $C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{COD}}$ é de aproximadamente 6:1 a 12:1.

Este comportamento é observado não somente para o fenol, mas para uma série de compostos orgânicos. Balanosky et alii (2000), em seu trabalho com efluente têxtil, relataram que, na ausência de irradiação, a degradação do corante apenas com H_2O_2 foi insignificante. Entretanto, no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, o aumento gradual da concentração do oxidante produziu aumento na eficiência de degradação.

Embora a concentração de H_2O_2 exerça um papel extremamente importante nas reações de degradação fotoquímicas e fotocatalíticas, o simples aumento na sua concentração não significa necessariamente um aumento na eficiência do processo. Este comportamento é observado não só para o fenol, como para outros compostos, como é o caso do trabalho de Ince (1999), que estudou a influência deste oxidante na remoção de cor de um efluente com corante

proveniente de indústria têxtil. Neste trabalho, como numa série de outros, notou-se que a eficiência do processo aumenta com a concentração do oxidante até que se atinja um valor limite, a partir do qual o processo é inibido.

O uso de H_2O_2 como um oxidante apresenta muitas vantagens em comparação a outros métodos químicos ou fotoquímicos de tratamentos de água: tem estabilidade térmica, tem solubilidade infinita em água, não tem problemas de transferência de massa como acontece com gases, gera dois radicais hidroxila para cada molécula de H_2O_2 fotolisada, pode ser estocado no local, os procedimentos de operação são simples e envolvem investimento de capital mínimo.

Como desvantagens, tem-se que a taxa de oxidação química do contaminante é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila e, nos casos onde os substratos orgânicos absorvem radiação, ocorre uma diminuição no aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa.

Avaliou-se também a diferença causada pela adição de uma mesma quantidade de oxidante (1.200 mg.L^{-1}) de uma só vez no início da reação ou de forma intermitente. Nesse caso, foram feitas 3 adições, sendo uma no início e as outras duas na primeira e segunda hora do ensaio, numa concentração de 400 mg.L^{-1} . A variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio pode ser observada nas curvas da FIG. 5.4.

Na FIG. 5.4 pode-se notar que, para ambas as formas de adição do oxidante, o resultado é o mesmo, demonstrando que o peróxido de hidrogênio é consumido gradativamente e não somente no início da reação.

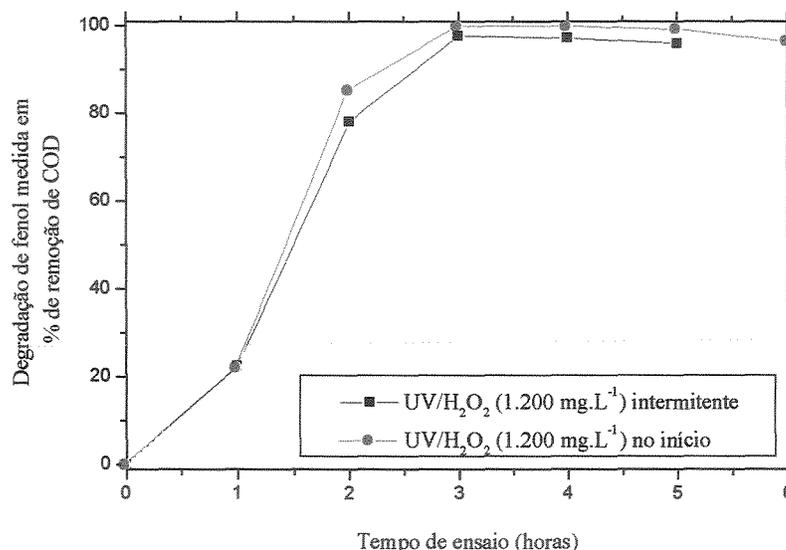


FIGURA 5.4 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, causada pela adição de 1.200 mg.L⁻¹ de H₂O₂ de forma única, no início da reação, ou de forma intermitente, com 3 adições de 400 mg.L⁻¹, em conjunto com UV, na degradação de fenol em uma solução com C_{COD} = 100 mgC.L⁻¹.

5.1.3 - Avaliação da contribuição do reagente de Fenton

Com o resultado obtido na FIG. 5.3, onde a degradação de fenol obtida pela adição de 300 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e UV foi de aproximadamente 55 %, foram realizados experimentos em que essa concentração foi mantida, a solução foi acidificada até pH 3 e íons Fe²⁺ foram adicionados em diferentes concentrações: 10,0; 1,0 e 0,1 mg.L⁻¹. A variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para esses experimentos pode ser observada nas curvas da FIG. 5.5.

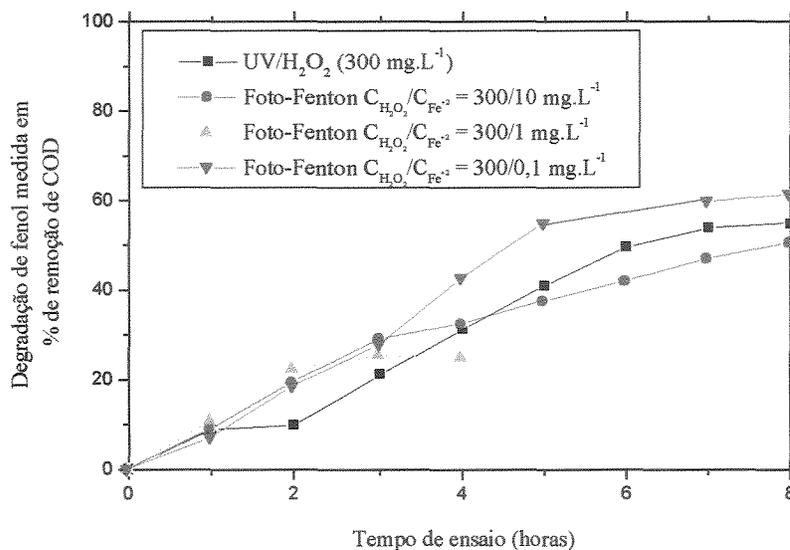


FIGURA 5.5 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, utilizando o processo foto-Fenton, com $C_{H_2O_2} = 300 \text{ mg.L}^{-1}$ e diferentes concentrações de Fe^{2+} , na degradação de fenol em uma solução com $C_{COD} = 100 \text{ mg.C.L}^{-1}$.

A FIG. 5.5 mostra que a adição dos íons Fe^{2+} não provocou aumento na eficiência do processo. A condição mais favorável, embora não significativa, foi a que apresentou uma concentração de íons Fe^{2+} em menor quantidade ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$), causando um aumento na degradação de fenol de 55 % (utilizando somente H_2O_2/UV) para 60 % (utilizando foto-Fenton) para um tempo de ensaio de 7 horas.

Em todos os casos foi observada a formação de intermediários com cor e com alta absorvância, muito provavelmente complexos de ferro, o que causa diminuição no aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa. Entretanto, no ensaio com concentração de íons Fe^{2+} mais baixa, este efeito foi menor, o que pode explicar o resultado mais favorável.

Embora o processo foto-Fenton não tenha se mostrado vantajoso para a degradação de fenol nessas condições, para outros compostos ele apresenta ótimos resultados. O comportamento do processo irradiado (foto-Fenton) é diferente do não irradiado (Fenton). Balanosky et alii (2000) relatam que, na ausência de irradiação, o simples aumento na concentração de sais de ferro provoca um aumento significativo na degradação do efluente têxtil testado. Além disso, os autores mostram que o processo utilizando Fenton, desde que numa concentração adequada, pode ser mais eficiente do que utilizando-se o processo foto-Fenton, com uma concentração menor de sais de ferro.

Chamarro et alii (2001), utilizando o reagente de Fenton para aumentar a biodegradabilidade de vários compostos, inclusive fenol, relataram que existem dois importantes fatores que afetam a reação de Fenton: a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração de íons ferro. Enquanto que a concentração de H_2O_2 é importante para obter a melhor eficiência de degradação, a concentração de íons ferro é importante na cinética de reação. A extensão da oxidação é determinada pela quantidade de H_2O_2 presente e uma eliminação total do carbono orgânico requer grandes quantidades de oxidante e longos tempos de residência.

Kwon et alii (1999), utilizando o reagente de Fenton na oxidação de cloro-fenol numa concentração de 2 mmol.L^{-1} , observaram uma faixa ótima de pH entre 2 e 4 e concentrações de H_2O_2 que variaram entre 6 e 12 mmol.L^{-1} , para concentrações de íons Fe^{2+} que variaram entre 0,3 e 1 mmol.L^{-1} . A relação obtida entre clorofenol e H_2O_2 é semelhante à utilizada neste trabalho. Entretanto, com relação aos íons Fe^{2+} a quantidade utilizada neste trabalho é bem menor, visto que esta escolha foi feita a partir das observações de que, em concentrações maiores, a formação de sub-produtos com cor e elevada absorvância é maior.

Os processos que utilizam o reagente de Fenton, entretanto, são mais complexos tecnicamente, pois o pH deve ser mantido entre 2 e 3 durante a reação e os íons ferro dissolvidos geralmente devem ser precipitados como $Fe(OH)_3$ por neutralização no final do processo, embora

nem sempre isto seja necessário. Isso significa um custo adicional, tanto com os reagentes químicos envolvidos, quanto com a necessidade de uma etapa adicional de separação do precipitado no processo.

Segundo Hofl et alii (1994), o processo que utiliza o reagente de Fenton é mais vantajoso quando se deseja tratar efluentes com $C_{\text{COD}} > 5.000 \text{ mgC.L}^{-1}$. Entretanto, deve-se sempre considerar que a escolha de um processo ou outro depende de muitos fatores, entre eles atendimento à legislação, meta a ser atingida ou mesmo a própria necessidade e disponibilidade de recursos da empresa.

5.1.4 - Avaliação da contribuição do ozônio

Foram realizados ensaios objetivando verificar o efeito da adição de ozônio ao sistema reacional. Nestes ensaios, o ozônio foi adicionado de maneira contínua no reator, a 100 mg.min^{-1} , tanto em meio ácido ($\text{pH} = 3$) quanto em meio básico ($\text{pH} = 11$), com o objetivo de avaliar a influência do pH neste processo. A variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para esses experimentos pode ser observada nas curvas da FIG. 5.6.

Na FIG. 5.6 pode-se notar que a degradação de fenol provocada pela ozonização da amostra, tanto em meio ácido quanto em meio básico, é de aproximadamente 10 % e sobe para 20 % quando em conjunto com a radiação UV (para um tempo de ensaio de 4 horas). Este resultado já era esperado, pois a reação indireta com O_3 , pela formação dos radicais hidroxila, é muito mais eficiente do que a reação direta com o O_3 molecular. O potencial de oxidação do radical hidroxila é 2,8 V e o do ozônio molecular é 2,08 V, além do que as reações diretas tendem a ser seletivas, diferentemente das indiretas (FREIRE et alii, 2000).

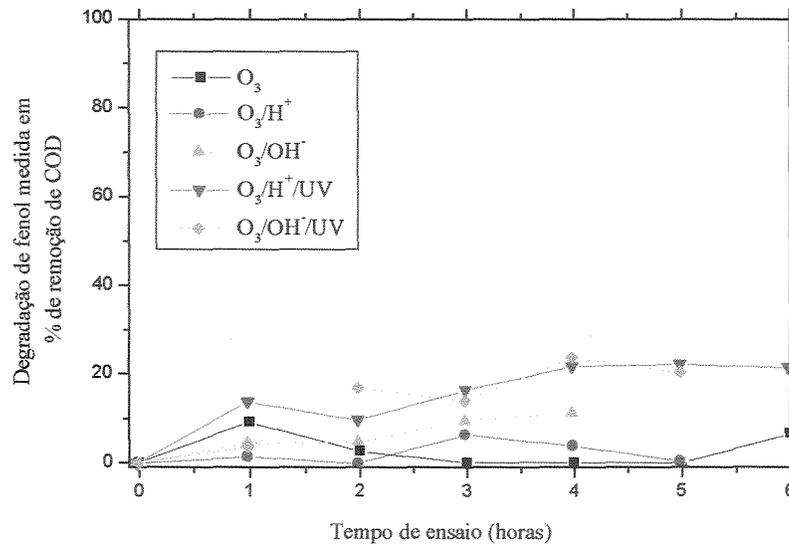


FIGURA 5.6 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, causado pela adição de ozônio em meio básico (pH = 11) e ácido (pH = 3), na presença e na ausência de UV, na degradação de fenol em uma solução com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$.

Mokrini et alii (1997), relataram que o pH é uma variável importante nos processos de degradação de fenol com ozônio. Enquanto que num pH variável, na faixa de 3 a 7, a eficiência de degradação é: $\text{UV} < \text{O}_3 < \text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{O}_3/\text{UV} < \text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, num pH na faixa de 7 a 9 a eficiência observada foi: $\text{UV} < \text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{O}_3/\text{UV} < \text{O}_3$.

Cabe acrescentar que, embora a utilização de ozônio no tratamento de efluentes esteja crescendo, existem casos em que não se nota muita diferença entre este oxidante e oxigênio, como foi observado no trabalho de Mansilla et alii (1997), que compararam a degradação de fenol com O_3 , UV e ZnO com O_2 , UV e ZnO.

5.1.5 – Comparação de diferentes processos utilizando combinações entre H₂O₂, O₃, TiO₂, reagente de Fenton e radiação UV na degradação de fenol

Nos itens anteriores foram avaliadas as contribuições dos oxidantes H₂O₂, O₃, reagente de Fenton, em diferentes concentrações, e da radiação UV na degradação de fenol. Desta forma, optou-se por adotar nos ensaios subseqüentes as condições apresentadas na TAB. 5.1:

TABELA 5.1 – Condições dos ensaios utilizando a combinação de H₂O₂, O₃, TiO₂, reagente de Fenton e radiação UV na degradação de fenol

Oxidante	Concentração
H ₂ O ₂	300 mg.L ⁻¹
Ozônio	100 mg.min ⁻¹
reagente de Fenton	C _{H₂O₂} = 300 mg.L ⁻¹
	C _{Fe²⁺} = 0,1 mg.L ⁻¹ .
TiO ₂	hastes

A escolha das condições apresentadas na TAB. 5.1 foi feita de acordo com os resultados ainda não otimizados apresentados nos itens anteriores. Desta forma, qualquer mudança na eficiência dos processos em que esses oxidantes estivessem combinados poderia ser melhor avaliada. É importante lembrar que a linguagem adotada de “combinação de processos” se refere ao uso de vários oxidantes/catalisadores juntamente com a radiação UV. No caso do TiO₂/UV trata-se de uma redundância, uma vez que a atividade catalítica do TiO₂ depende da radiação UV. A variação da porcentagem de degradação de fenol, em uma solução com C_{COD} = 100 mgC.L⁻¹, em função do tempo de ensaio para esses experimentos pode ser observada nas curvas das figuras FIG. 5.7 a FIG. 5.10.

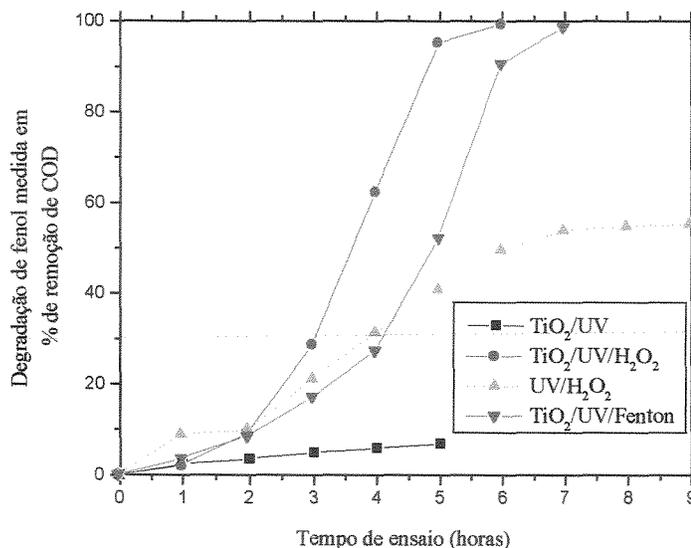


FIGURA 5.7 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, para os processos UV/TiO₂, UV/H₂O₂ e UV/TiO₂/H₂O₂ e TiO₂/Foto-Fenton na degradação de fenol em uma solução com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$.

A presença do fotocatalisador no sistema reacional é um parâmetro, cuja presença é alvo de opiniões contraditórias. Existem trabalhos em que ele é utilizado em suspensão na solução e muitos autores chegam a citar esta forma como a mais eficiente, pois, estando espalhado no meio reacional, permitiria um melhor aproveitamento dos fótons gerados pela fonte luminosa. Entretanto, outros autores sugerem que, em suspensão, a performance do sistema pode ser afetada pela baixa eficiência de irradiação devido à opacidade causada na solução, sem contar o inconveniente de ter que recuperá-lo ao final do processo. Além disso, observam-se ainda autores que afirmam que, em muitos casos, o uso do fotocatalisador na forma suportada pode resultar em processos até mais eficientes do que em suspensão, desde que sejam minimizados os problemas decorrentes da transferência de massa (MAZZARINO et alii, 1999).

Na FIG. 5.7 pode-se notar que, para o sistema homogêneo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a concentração de H_2O_2 de 300 mg.L^{-1} não é suficiente para degradar totalmente a solução de fenol e sim apenas 55 %, em 7 horas de ensaio. Além disso, o uso combinado TiO_2/UV , provoca uma degradação de apenas 5 % da matéria orgânica presente nesta solução. Entretanto, a presença do fotocatalisador TiO_2 em conjunto, tanto com o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ quanto com o sistema Fenton/UV causa um aumento na degradação da solução de fenol, permitindo que ela seja totalmente degradada num período de 6 e 7 horas, respectivamente.

Herrera-Melián et alii (2000), trabalhando com uma mistura de compostos fenólicos, observaram também que o sistema TiO_2/UV não foi eficiente na degradação do composto e que ambos os processos, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e Foto-Fenton, produziram resultados semelhantes entre si, e melhores do que o primeiro.

Beltran-Heredia et alii (2001 b) avaliaram 12 diferentes tipos de POA, envolvendo UV, TiO_2 , H_2O_2 , O_3 e Fenton e ordenaram esses processos de acordo com a sua eficiência. Em relação aos processos irradiados, a eficiência de degradação teve a seguinte ordem: $\text{UV} < \text{UV}/\text{TiO}_2 < \text{UV}/\text{O}_3 < \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, o que não difere dos resultados dos ensaios obtidos neste trabalho.

Cabe aqui acrescentar que são vários os trabalhos na literatura que comparam diferentes tipos de POA. Entretanto, eles diferem muitas vezes em relação à matriz estudada, ou mesmo no que se refere às condições do ensaio, sem falar de inúmeros outros parâmetros, como já foi apresentado no item 3.8. Assim, um processo de tratamento pode ser visto como eficiente para um determinado caso e ineficiente para outro.

O mais importante de tudo isso é que, para que haja a degradação total, ou seja, a mineralização do composto orgânico, deve-se ter radicais hidroxila em quantidade suficientemente grande para promover a oxidação de todas as moléculas do composto. A análise

dos resultados dos ensaios apresentados na FIG. 5.7 indicam que o efeito conjunto dos três oxidantes ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{Fenton}/\text{UV}$) acarretou aumento na geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, na degradação do fenol (HUANG et alii, 1993, LEGRINI et alii, 1993).

Pode-se notar pelos resultados apresentados na FIG. 5.7, entretanto, que a degradação obtida para o sistema $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ é maior do que para o sistema $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{Fenton}$, o que parece ir contra os resultados apresentados na FIG. 5.5, em que o reagente de Fenton nessa concentração produz maior degradação que o H_2O_2 sozinho. Cabe acrescentar que este comportamento está associado a uma maior geração de espécies transientes com o uso do reagente de Fenton do que pelo uso do H_2O_2 sozinho. Essas espécies tem alto valor de absorvância no comprimento de onda de 254 nm, parâmetro este que vai ser explorado mais detalhadamente no item 5.2.1.2. Como o TiO_2 deve ser fotoativado para gerar os radicais $\bullet\text{OH}$, este aumento na formação de intermediários causa uma diminuição direta na absorção de fótons e, conseqüentemente, na geração de radicais hidroxila, o que explica este resultado.

Pelas curvas da FIG. 5.8, nota-se que para os sistemas onde o ozônio é usado em conjunto tanto com o H_2O_2 quanto com o reagente de Fenton a degradação é insignificante. Além disso, o processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ é mais eficiente que o processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Este resultado parece ir contra os resultados obtidos por Safarzadeh-Amiri (2001), que observou que o processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ foi mais eficiente e mais barato que $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ na degradação de MTBE, mas como já foi falado, a reatividade deste composto pode diferir daquele observado para fenol frente aos radicais $\bullet\text{OH}$.

O simples objetivo do tratamento, entretanto, pode tornar um processo vantajoso ou não. Por exemplo, são encontrados trabalhos que relatam que a adição de H_2O_2 melhora a eficiência da ozonização, num processo onde este oxidante sozinho é ineficiente, pois aumenta a taxa de produção de radicais hidroxila. O que ocorre é que, muitas vezes, este aumento na eficiência está relacionado com o aumento na biodegradabilidade do efluente e não com a redução na concentração de COD (BESCHKOV et alii, 1997).

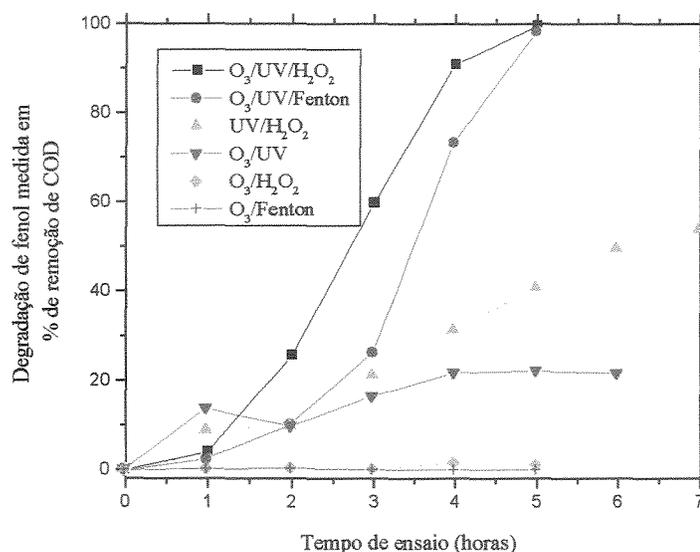


FIGURA 5.8 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, para os processos O₃/UV/ H₂O₂, O₃/UV/Fenton, UV/ H₂O₂, UV/ O₃, O₃/ H₂O₂ e O₃/Fenton na degradação de fenol em uma solução com C_{COD} = 100 mgC.L⁻¹.

Na FIG. 5.8, em relação ao resultado obtido utilizando o processo O₃/H₂O₂ e O₃/UV, foi observado que o segundo se mostrou mais eficiente que o primeiro. Este comportamento também foi observado no trabalho de Andreozzi et alii (2000), que avaliaram a degradação de efluentes contaminados com óleo.

Nota-se também que a radiação UV, em conjunto com o ozônio, provoca uma degradação de apenas 20 % e, em conjunto com o peróxido de hidrogênio, de 55 %. Isto pode ser um indicativo de que a geração dos radicais hidroxila tenha sido prejudicada no caso do ozônio por problemas de transferência de massa. No caso do peróxido de hidrogênio, isto pode ter ocorrido pelo fato da geração dos radicais hidroxila não ter sido suficiente para degradar totalmente o fenol presente.

Uma outra observação em relação aos resultados apresentados na FIG. 5.8 é que, quando utilizados em conjunto, ambos os sistemas ($O_3/UV/Fenton$ e $O_3/UV/H_2O_2$) são capazes de provocar a degradação total da solução de fenol num período de tempo de 5 horas, evidenciando que a ação combinada de oxidantes e em quantidade adequada provoca aumento na eficiência desses processos. Este comportamento já foi observado no trabalho de Mansilla et alii (1997) que degradou compostos fenólicos; enquanto que a simples ozonização produzia degradação insignificante e a utilização do ozônio em conjunto com UV acarretava um pequeno aumento na eficiência do processo, o uso combinado de ozônio, UV e outros catalisadores aumentava a degradação significativamente.

Neste caso, nota-se mais uma vez que, devido a uma maior geração de subprodutos com cor e com alta absorvância no comprimento de onda de 254 nm, a presença do reagente de Fenton apresenta menor eficiência se comparado ao uso do peróxido de hidrogênio.

Cabe acrescentar que os resultados apresentados na literatura devem ser avaliados com muito cuidado e, somente comparados, quando o composto for o mesmo e os ensaios feitos sob condições similares. Um exemplo disso é o trabalho de Adams et alii (1995), em que o objetivo principal não é a redução de COD e sim remoção de cor. Neste caso, o efluente contendo corante teve uma eficiência maior com ozônio do que com os tratamentos combinados O_3/H_2O_2 e O_3/UV . Já no trabalho de Zwiener e Frimmel, (2000), que avaliou a degradação de produtos farmacêuticos, notou-se que nem todos eles eram degradados somente com ozônio, além do que o processo combinado O_3/H_2O_2 aumentou a sua eficiência de degradação.

Analisando os resultados apresentados na FIG. 5.9, pode-se perceber que os seguintes processos não foram eficazes na degradação de fenol em uma solução com $C_{COD} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$:

- TiO_2
- TiO_2/UV

- TiO_2/O_3
- $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{TiO}_2/\text{Fenton}$
- $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
- $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{Fenton}$

Na maioria dos casos, esses resultados de degradação de fenol baixos ocorreram pela ausência da irradiação UV, que tem importante papel na geração de radicais hidroxila. O sistema TiO_2/UV , embora estivesse sendo irradiado, demonstrou que a geração de radicais hidroxila não foi suficiente para degradar a solução de fenol com eficiência. Deve-se levar em conta que este sistema reacional é um dos que tem maiores problemas de transferência de massa.

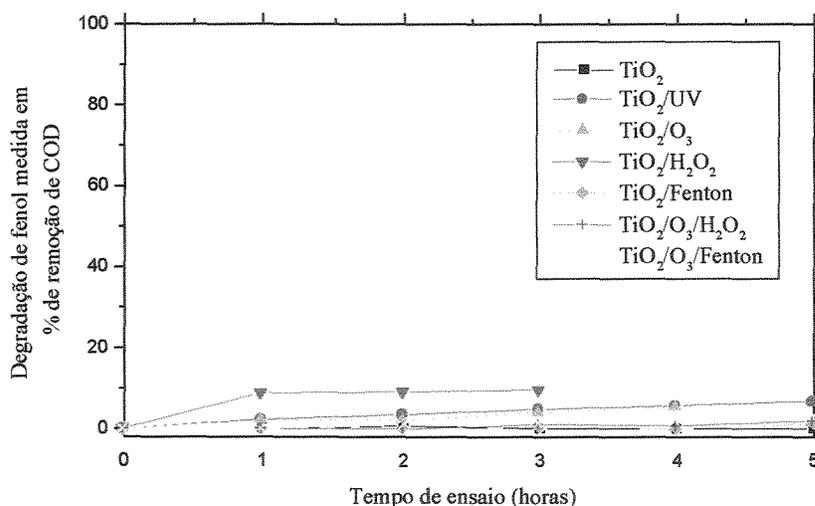


FIGURA 5.9 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, para os processos TiO_2 , TiO_2/UV , TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Fenton}$, $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{Fenton}$ na degradação de fenol em uma solução com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$.

Esta explicação sozinha não se justifica, pois existem trabalhos nos quais alguns desses processos mencionados acima produzem ótimos resultados, como é o caso de Gracia et alii (2000), que, utilizando o processo TiO_2/O_3 , avaliaram a eliminação/remoção na concentração de 66 diferentes compostos orgânicos. No trabalho de Allemane et alii (1993), a degradação de ácido fúlvico com o processo O_3/TiO_2 se mostrou mais eficiente que $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e que O_3 sozinho.

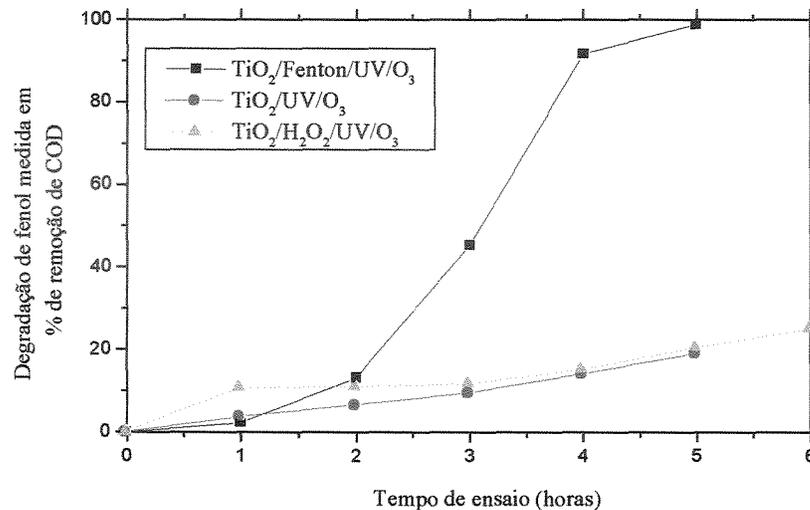


FIGURA 5.10 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio, para os processos $\text{TiO}_2/\text{Fenton}/\text{UV}/\text{O}_3$ e $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3$ na degradação de fenol em uma solução com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$.

As curvas apresentadas na FIG. 5. 10 indicam um resultado diferente dos demais, que é o aumento na eficiência do processo $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3/\text{Fenton}$ em comparação ao $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Entretanto, deve-se levar em conta a possibilidade de ter ocorrido o que muitas vezes é citado na literatura, que é a diminuição da eficiência de um processo pela maior geração de radicais hidroxila que podem se recombinar e competir entre si (SCHULTE et alii, 1995).

São vários os trabalhos que comparam POA, tanto na forma conjunta quanto combinados entre si. Entretanto, muitas vezes observa-se que eles nem sempre levam a condições de maior eficiência quando comparados aos processos que envolvem somente um oxidante. Além disso, muitas vezes a combinação de processos oxidativos não compensa economicamente, visto que isso acarreta um aumento no custo capital, na complexidade e nos insumos necessários ao processo. Optou-se neste trabalho por fazer a avaliação de custos somente para os processos mais vantajosos tecnicamente e estes cálculos serão mostrados mais adiante.

Cabe acrescentar que determinado processo pode ser visto como mais ou menos eficiente, dependendo do objetivo do tratamento. Por exemplo, quando se trata de provocar a degradação parcial de moléculas grandes em moléculas menores, mais biodegradáveis, processos como O_3 e O_3/UV se mostram melhores do que $O_3/TiO_2/UV$ (MANSILLA et alii, 1997, PREIS et alii, 1997). Entretanto, outros trabalhos relatam que a biodegradabilidade aumenta pouco com a adição de ozônio e chega a decrescer com O_3/H_2O_2 . Quando o objetivo é reduzir cor e não COD, ozônio sozinho é, geralmente, mais efetivo que H_2O_2/O_3 ou UV/O_3 (ADAMS et alii, 1995).

Quando se leva em conta que são inúmeros os compostos de interesse a serem degradados, os objetivos e as condições dos parâmetros envolvidos, tem-se uma idéia da diversidade de conclusões a respeito de um único processo.

5.1.6 – Quantificação da remoção de fenol e insumos necessários para os processos descritos

A seguir são mostrados na TAB. 5.2 os valores de remoção de fenol (em $mg\ fenol.h^{-1}$), bem como os valores de remoção em função do consumo energético (em $kg\ fenol.MWh^{-1}$), para os processos em que a fonte luminosa está presente. São apresentados também os insumos

necessários para a realização de todos os processos apresentados até aqui. Deve-se salientar que os gastos relacionados ao consumo energético, proveniente do uso da bomba para recirculação da solução, não foram avaliados. Cabe lembrar que 1 kg de fenol = 0,766 kg de carbono.

Pelos resultados apresentados na TAB. 5.2, nota-se que os processos que utilizam ozônio na degradação de fenol foram menos eficientes em comparação aos demais. Além disso, esses processos são mais complexos, pois são limitados pela transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. Os processos que envolvem o reagente de Fenton mostraram maior remoção de fenol do que aqueles utilizando ozônio, mas ainda são menos eficientes quando comparados ao uso do processo H_2O_2/UV . Além disso, os insumos necessários (Fe^{2+} e H_2O_2), e o controle de pH tornam este processo igualmente desvantajoso. Por outro lado, os processos envolvendo H_2O_2/UV apresentam alta remoção de fenol por consumo energético, além de não serem necessários outros insumos além do H_2O_2 .

TABELA 5.2 - Insumos necessários para os processos descritos na primeira parte do trabalho e quantificação da remoção de fenol

	Remoção de fenol		Insumos		
	mg fenol	kg fenol	g H ₂ O ₂	g Fe (II)	L O ₃
	h	MWh	g fenol	g fenol	mg fenol
Evaporação	12,37	-	-	-	-
Fotólise	26,09	0,401	-	-	-
H ₂ O ₂ (1.200 mg.L ⁻¹)	2,06	-	16,33	-	-
H ₂ O ₂ (1.200 mg.L ⁻¹) no início /UV	293,83	4,520	16,33	-	-
H ₂ O ₂ (600 mg.L ⁻¹) no início /UV	208,81	3,212	8,16	-	-
H ₂ O ₂ (300 mg.L ⁻¹) no início /UV	56,17	0,864	4,08	-	-
H ₂ O ₂ (1.200 mg.L ⁻¹) intermitente /UV	249,96	3,846	16,33	-	-
C _{H₂O₂} /[Fe ²⁺]=300/10 mg.L ⁻¹ /UV	62,47	0,961	4,08	0,0765	-
C _{H₂O₂} /[Fe ²⁺]=300/1 mg.L ⁻¹ /UV	91,39	1,406	4,08	0,00765	-
C _{H₂O₂} /[Fe ²⁺]=300/0,1 mg.L ⁻¹ /UV	65,75	1,012	4,08	0,000765	-
O ₃ (100 mg/min)	7,17	-	-	-	0,0410
O ₃ (100 mg/min) em meio ácido	8,06	-	-	-	0,0544
O ₃ (100 mg/min) em meio básico	23,04	-	-	-	0,0544
O ₃ (100 mg/min) em meio ácido /UV	41,50	0,638	-	-	0,0680
O ₃ (100 mg/min) em meio básico /UV	48,32	0,743	-	-	0,0544

5.2 - Parte 2: A hidrodinâmica do reator

A segunda parte do trabalho teve como objetivo avaliar parâmetros como vazão de recirculação da solução pelo reator fotoquímico, concentração de H_2O_2 e volume do tanque de armazenamento e a descrição desses ensaios está apresentada no item 4.4.2. Entretanto, baseado nos resultados obtidos na primeira parte do trabalho, optou-se por avaliar esses parâmetros utilizando somente os processos que se mostraram mais eficientes na remoção de fenol na primeira parte do trabalho. Assim, o esquema experimental em questão, que está apresentado na FIG 5.11, é muito semelhante à da primeira parte, com a diferença de que os oxidantes ozônio e reagente de Fenton não estiveram mais presentes.

Cabe acrescentar que esta etapa do trabalho foi dividida em duas partes distintas. A primeira, na qual foram investigados os processos homogêneos, que tiveram a presença de H_2O_2 , e UV e a segunda, onde foram avaliados processos que combinam H_2O_2 , TiO_2 e UV.

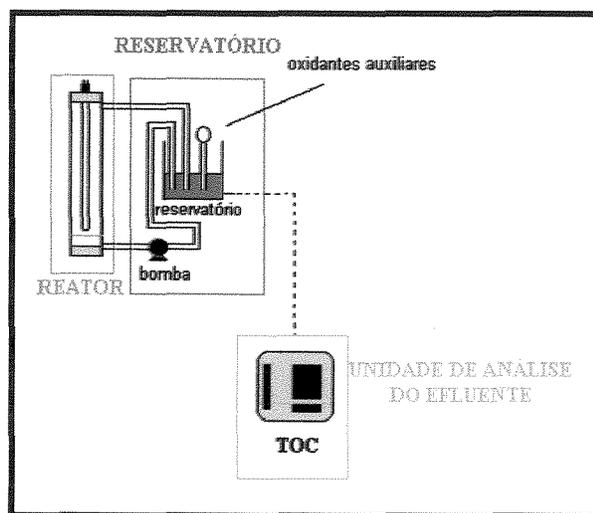


FIGURA 5.11 – Esquema simplificado dos ensaios realizados na Parte 2 – A hidrodinâmica do reator.

5.2.1 Avaliação do Sistema Homogêneo

Foi observado anteriormente que, tanto pela simplicidade quanto pela eficiência, o processo UV/H₂O₂ se mostrou como uma das melhores alternativas no processo de degradação de fenol em soluções com C_{COD} = 100 mgC.L⁻¹. Ele apresentou a vantagem de ser um processo simples, sem maiores problemas de transferência de massa, como é o caso da utilização de ozônio e sem os inconvenientes observados pelo uso do reagente de Fenton. Diante disso, este foi o processo escolhido para o estudo hidrodinâmico do reator, onde foi variada a vazão de recirculação da solução. Além disso, como um dos objetivos principais deste trabalho era o estudo da viabilidade técnica e econômica desses processos de tratamento, fez-se necessário a avaliação de desempenho em relação ao aumento do volume de solução a ser tratada, visando uma passagem de escala de bancada para semi-piloto.

5.2.1.1 Os ensaios de degradação

Como já foi falado anteriormente, nesta etapa do trabalho os seguintes parâmetros foram avaliados: vazão de recirculação da solução pelo reator fotoquímico, concentração de H₂O₂ e volume do tanque de armazenamento. A descrição desses ensaios está apresentada no item 4.4.2 e a variação da porcentagem de degradação de fenol, em uma solução com C_{COD} = 100 mgC.L⁻¹, em função do tempo de ensaio para esses experimentos pode ser observada nas curvas das figuras FIG. 5.12 a FIG. 5.15.

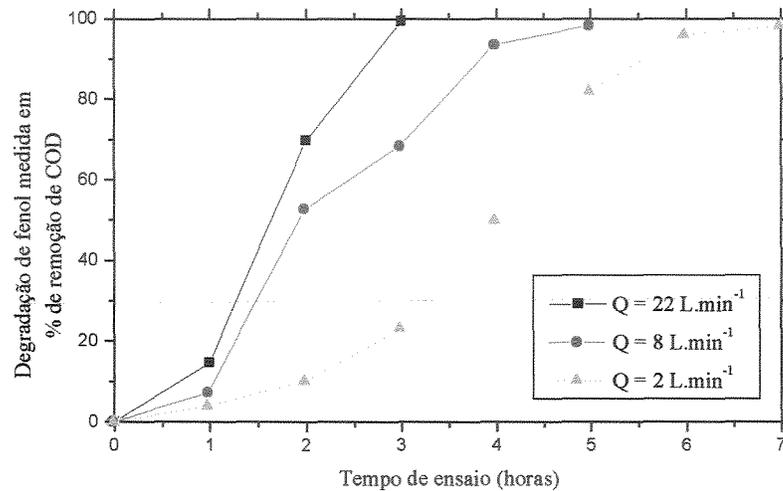


FIGURA 5.12 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, com 600 mg.L^{-1} de H_2O_2 , UV e vazão de recirculação variada.

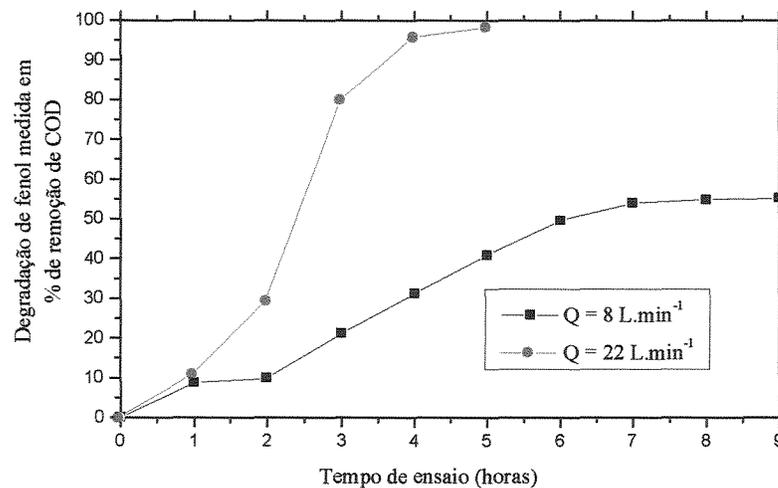


FIGURA 5.13 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, com 300 mg.L^{-1} de H_2O_2 , UV e vazão de recirculação variada.

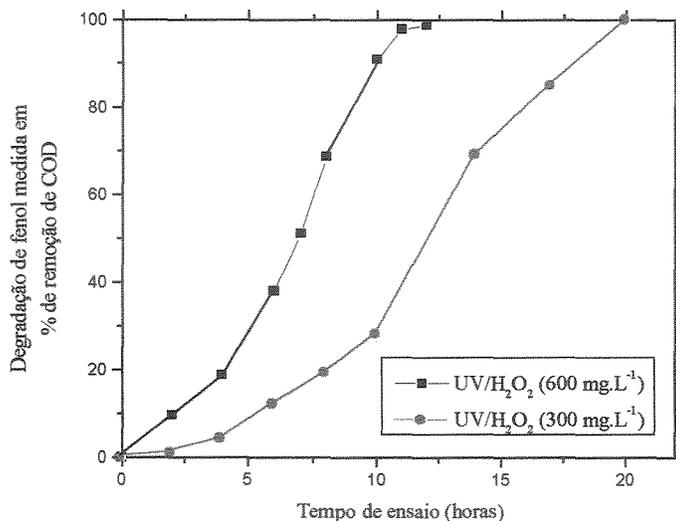


FIGURA 5.14 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 22,5 L de solução de fenol com $C_{COD} = 100$ mgC.L⁻¹, com vazão de recirculação de 22L.min⁻¹, concentração de H₂O₂ variada e UV.

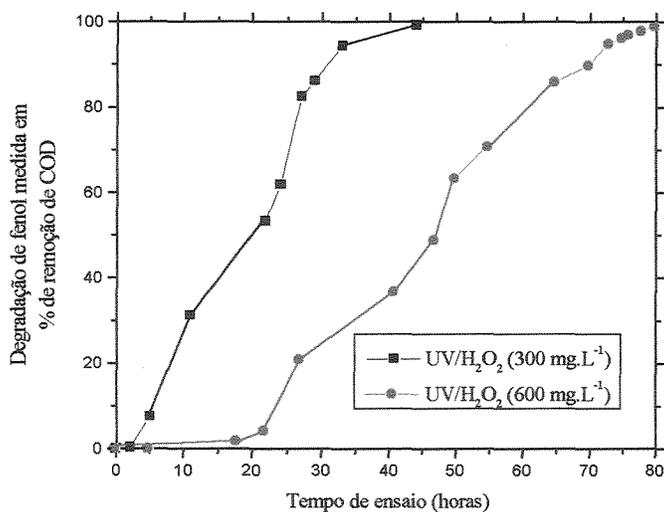


FIGURA 5.15 - Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 45 L de solução de fenol com $C_{COD} = 100$ mgC.L⁻¹, com vazão de recirculação de 22L.min⁻¹, concentração de H₂O₂ variada e UV.

Nas figuras apresentadas (FIG. 5.12 - FIG. 5.15) pode-se perceber comportamentos que permitem várias observações: nos sistemas homogêneos apresentados, verifica-se que a vazão de recirculação da solução exerce um papel fundamental na eficiência do processo de degradação da solução de fenol. O aumento na velocidade com que a solução passa através do reator aumenta a turbulência do sistema e, conseqüentemente, a probabilidade de choques entre as moléculas de fenol e os radicais hidroxila. Assim, ocorre um maior aproveitamento dos fótons emitidos pela lâmpada, resultando em uma maior eficiência do processo de degradação. Além disso, tudo leva a crer que a resistência à transferência de massa diminuiu e o consumo de H_2O_2 aumentou.

Na FIG. 5.12, onde a concentração de peróxido de hidrogênio é de 600 mg.L^{-1} , nota-se uma diminuição gradativa no tempo de ensaio (para degradação de 100 % de fenol) de 7h para 5h e depois para 3h conforme a vazão de recirculação foi aumentada inicialmente de 2 L.min^{-1} para 8 L.min^{-1} e em seguida para 22 L.min^{-1} , respectivamente.

Na FIG. 5.13 nota-se que, para os sistemas homogêneos com concentração de peróxido de hidrogênio de 300 mg.L^{-1} , o aumento na vazão de recirculação de 8 para 22 L.min^{-1} acarreta mudanças hidrodinâmicas que permitem que a solução de fenol seja totalmente degradada num período de 5 horas, o que não era possível na vazão mais baixa, onde apenas 55 % de degradação era observado. Além disso, pode-se perceber que o aumento na concentração de fenol de 300 para 600 mg.L^{-1} causa uma diminuição no tempo de degradação.

Nas figuras FIG. 5.14 e FIG. 5.15, visando uma avaliação do comportamento desses processos para escala semi-piloto, pode-se observar o comportamento do processo H_2O_2/UV para volumes de reservatório maiores, com diferentes concentrações de oxidante. Nesses dois casos foram utilizados apenas a vazão de recirculação de 22 L.min^{-1} , pois foi a que proporcionou melhor desempenho hidrodinâmico. O resultado mostrou que o comportamento é o mesmo comparado ao reservatório pequeno, com $6,75 \text{ L}$, permitindo que, com uma maior concentração de H_2O_2 ocorra uma diminuição no tempo de degradação da solução de fenol.

Uma investigação mais detalhada a respeito do aumento de volume do reservatório é mostrada no item 5.2.1.4. Entretanto, os resultados apresentados até o momento, indicam que a modelagem do processo com o reator operando desta forma, é difícil, pois trata-se de um estado transiente, onde as condições de entrada mudam o tempo todo.

5.2.1.2 - Monitoração da absorvância da solução e da concentração de H_2O_2

Durante o decorrer dos ensaios de degradação estudados, tornou-se muito importante a avaliação de dois parâmetros determinantes para a continuidade do processo: o consumo de H_2O_2 e a medida de absorvância dos subprodutos da degradação formados. Isto porque, se os compostos gerados absorvem radiação na região de 254 nm, ocorre uma diminuição no aproveitamento dos fótons gerados pela fonte luminosa, impedindo que eles sejam absorvidos pelo oxidante na geração de radicais hidroxila, inibindo o processo. O monitoramento desses parâmetros foi feito de acordo com os procedimentos descritos nos itens 4.4.4 e 4.4.5. Os resultados dessas medidas, tanto para o reservatório de 6,75 L com duas concentrações diferentes de H_2O_2 (300 e 600 $mg.L^{-1}$), quanto para dois reservatórios (6,76 e 22,5 L) e concentração de oxidante de 300 $mg.L^{-1}$ são apresentados nas figuras FIG. 5.16 e FIG. 5.17.

Pelas figuras FIG. 5.16 e FIG. 5.17, nota-se que durante o processo de degradação do fenol ocorre a geração de sub-produtos que além de coloridos, absorvem na região do UV, em 254 nm, como as benzoquinonas e as hidroquinonas. Isso contribui para que o processo ocorra mais lentamente no início. Com a destruição destes sub-produtos (que coincide com o desaparecimento da cor), a degradação aumenta, pois o H_2O_2 não tendo sido totalmente consumido, ele ainda permanece na solução. Quanto maior a concentração de oxidante, maior a degradação nesta etapa posterior ao desaparecimento da cor.

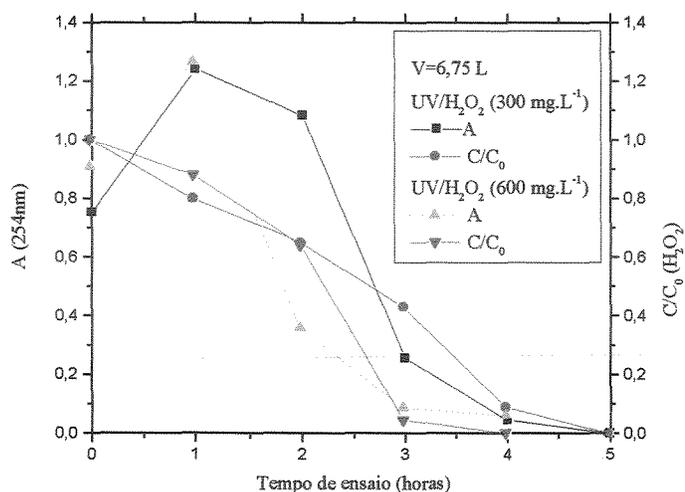


FIGURA 5.16 - Monitoramento da absorvância ($\lambda=254$ nm) e da concentração relativa de H₂O₂ (C/C₀) para ensaios com volume de 6,75 L de solução de fenol com C_{COD} = 100 mgC.L⁻¹, vazão de recirculação de 22L.min⁻¹, C_{H₂O₂} = 300 e de 600 mg.L⁻¹ e UV.

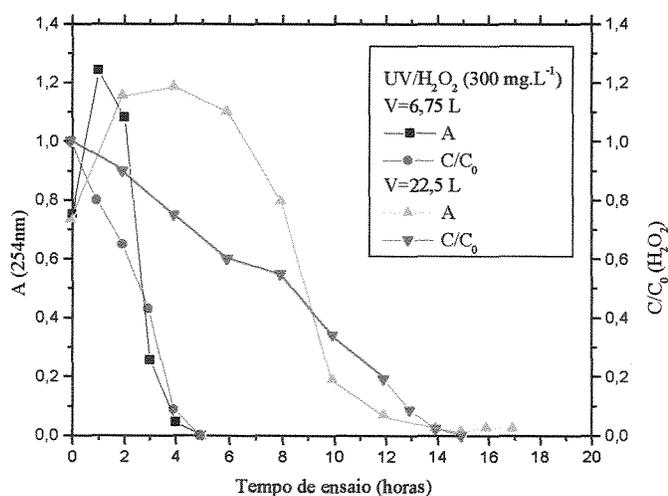


FIGURA 5.17 - Monitoramento da absorvância ($\lambda=254$ nm) e da concentração relativa de H₂O₂ (C/C₀) para ensaios com volume de 6,75 e 22,5 L de solução de fenol com C_{COD} = 100 mgC.L⁻¹, vazão de recirculação de 22L.min⁻¹, C_{H₂O₂} = 300 mg.L⁻¹ e UV.

5.2.1.3 - Análise de custo

Com o objetivo de avaliar os custos envolvidos nos processos de degradação utilizando os processos UV/H₂O₂ mencionados anteriormente, calculou-se a dose necessária para reduzir em duas ordens de magnitude a concentração de fenol (de 100 para 1 mgC.L⁻¹), Calculou-se também os custos totais (de energia elétrica e de peróxido de hidrogênio) envolvidos em cada uma das condições, utilizando as equações apresentadas no item 3.8. Cabe lembrar que esses valores são altamente variáveis e que foram usados dados válidos para os EUA no que diz respeito ao custo do oxidante e da energia elétrica, para facilidade de comparação dos resultados com outros encontrados na literatura. Além disso, é importante salientar que os custos relacionados à bomba para recirculação da amostra não foram levados em consideração nos cálculos. Os resultados são apresentados na TAB. 5.3.

TABELA 5.3 - Custos envolvidos nos processos de degradação

Condição	C _{H₂O₂} (mg.L ⁻¹)	Tempo de Reação (horas)	EE/O (kWh.m ⁻³)	Custo de energia elétrica US\$	Custo de H ₂ O ₂ US\$	Custo total US\$
V=6,75 L Q=22 L.min ⁻¹	300	5	48,1	2,89	0,48	4,67
	600	3	28,8	1,73	0,96	3,47
V=22,5 L Q=22 L.min ⁻¹	300	20	57,8	3,47	0,48	5,51
	600	12	34,7	2,08	0,96	3,98
V=45 L Q=22 L.min ⁻¹	300	80	115,5	6,93	0,48	10,53
	600	44	63,5	3,81	0,96	6,48

Nota-se pela TAB. 5.3 que os custos envolvidos no tratamento de 1m^3 de uma solução de fenol com 100 mgC.L^{-1} pode variar desde US\$ 3,47 até US\$ 10,53, o que mostra que a eficiência do processo depende das condições em que o ensaio foi realizado, tornando-o competitivo ou não frente a outras tecnologias de tratamento.

Embora o cálculo de EE/O seja uma importante ferramenta na avaliação e no dimensionamento de processos de degradação, são poucos os trabalhos em que este valor é calculado. Um deles é o de Cater et alii (2000), que avaliaram processos de degradação em que os valores de EE/O variam entre 0,18 e $7,5\text{ kWh.m}^{-3}$. Andreozzi et alii (2000) obtiveram resultados de EE/O da ordem de 8,59 e $9,44\text{ kWh.m}^{-3}$ para efluentes contaminados com óleo e Crittenden et alii (1999) obtiveram valores de EE/O entre 1,43 e $14,6\text{ kWh.m}^{-3}$ na degradação de DBCP (1,2-dibromo-3-cloropropano).

Segundo Andreozzi et alii (1999), valores de EE/O menores que 2,5 são considerados adequados para aplicação prática e em muitos casos, o custo dos processos oxidativos avançados tem se mostrado compatíveis aos tratamentos mais convencionais, como “air-stripping” e adsorção em carvão ativado. Entretanto, esse valor é muito relativo e pode ser questionado, pois, para algumas aplicações, os POA, mesmo não sendo vantajosos economicamente, são a única alternativa de tratamento. Além disso, em alguns trabalhos, visando redução de custos, fala-se em separar compostos orgânicos antes de tratá-los, como é o caso de Stalikas et alii (2001) que estão tentando separar as hidroquinonas, que contribuem grandemente para o aumento de COD do efluente testado.

5.2.1.4 - Relação entre tamanho de reservatório e tempo de degradação

Nas figuras FIG. 5.12 e FIG. 5.13 foram apresentados os resultados da degradação de

fenol com H_2O_2 e UV, utilizando o reservatório pequeno (6,75 L). Nas figuras FIG. 5.14 e FIG. 5.15 foram apresentados os resultados na degradação de fenol com H_2O_2 e UV, utilizando os reservatórios maiores (22,5 e 45 L). Assumindo-se uma relação linear entre o tempo requerido para degradar soluções de fenol presentes no reservatório pequeno e nos reservatórios maiores, fez-se uma comparação entre os tempos de ensaio esperados e os observados na prática. Esses resultados estão apresentados na TAB. 5.4.

TABELA 5.4 - Tempo de degradação para reservatórios maiores

Condição	Tempo de ensaio (horas)	
	$H_2O_2(300\text{ mg.L}^{-1})/UV$	$H_2O_2(600\text{ mg.L}^{-1})/UV$
Observado para degradadar 6,75 L	5	3
Esperado para degradadar 22,5 L	17	10
Observado para degradadar 22,5 L	20	12
Esperado para degradadar 45 L	33	20
Observado para degradadar 45 L	80	44

Nota-se uma diferença entre o tempo esperado para a degradação de 22,5 e 45 L de solução de fenol em comparação ao tempo observado nesses ensaios. Esta diferença já foi notada para o reservatório de 22,5 L, mas foi mais evidente quando foi usado o reservatório de 45 L.

Como pode ser visto na FIG. 5.17, que apresentou o monitoramento da absorvância e do consumo de peróxido de hidrogênio para ensaios com volume de 6,75 e 22,5 L, o oxidante vai sendo consumido gradativamente durante toda a reação. Entretanto, quando o reservatório aumenta muito, este comportamento fica ligeiramente diferente. Observa-se que, mesmo o oxidante não tendo sido totalmente consumido, a cinética simplesmente se torna mais lenta. Isso

pode estar ocorrendo devido ao fato do volume de solução a ser tratado ter aumentado, com a mesma disponibilidade de fótons, tornando-os insuficientes para provocar a degradação da solução.

Uma das maiores dificuldades encontradas nesta etapa foi a tentativa de modelar o sistema, pois, como ele é transiente, as condições de entrada mudam o tempo todo, tanto a concentração de fenol, quanto a de peróxido de hidrogênio. Cabe lembrar aqui que o aumento gradual no volume do reservatório tinha como objetivo extrapolar a possibilidade de operar o reator em passagem única para que desta forma, essa modelagem se tornasse mais simples.

5.2.1.5 - Ensaio adicionais

Foram realizados ensaios adicionais, cujos objetivos são relacionados abaixo:

- Verificar o comportamento do um reservatório grande operando com dois reatores em série;
- Avaliar o desempenho do processo em questão operando numa vazão bem maior (41 L.min⁻¹) do que a usada como ótima nos ensaios de degradação mostrados anteriormente (22 L.min⁻¹).
- Verificar a reprodutibilidade dos ensaios de degradação em duas diferentes condições, denominadas 1 e 2, onde foram utilizados oxidantes de diferentes marcas, reator operando com uma lâmpada nova ou outra já usada, etc.

As curvas de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para esses experimentos são mostradas na FIG. 5.18.

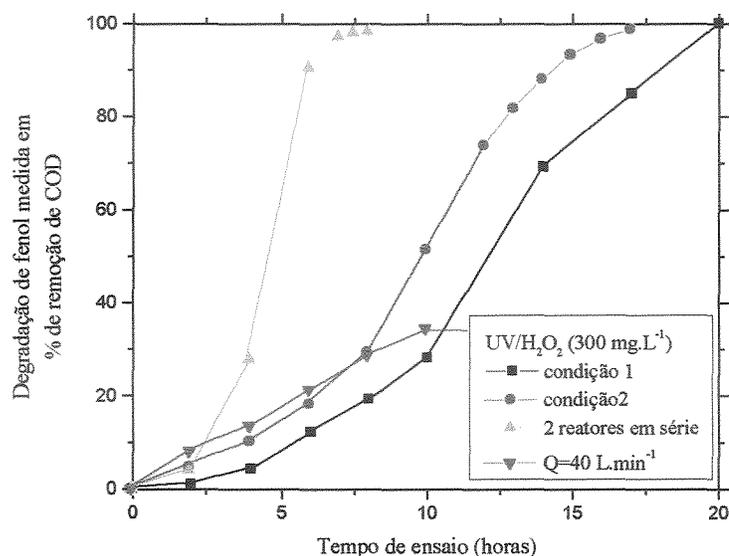


FIGURA 5.18 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 22,5 L de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, em diferentes condições.

As curvas apresentadas na FIG. 5.18 mostram que, para o processo em questão, quando operado em uma vazão de recirculação igual a 41 L.min^{-1} a degradação atinge apenas 35 %, o que pode ter ocorrido pelo fato de que, com uma vazão alta, o tempo de exposição da solução à radiação UV foi muito baixo. Além disso, o choque entre os radicais hidroxila pode ter aumentado, provocando a sua recombinação.

Observou-se também uma diferença na reprodutibilidade dos ensaios de degradação denominados condição 1 e condição 2 de aproximadamente 10%, provocada por diversos fatores, como uso de oxidante de outra marca, reator equipado com a lâmpada nova e depois com ela já usada, etc.

O comportamento do sistema operando com dois reatores em série mostrou um aumento na eficiência do processo de degradação de fenol, diminuindo o tempo de reação de 20 para aproximadamente 7 horas. Neste caso, o aproveitamento energético foi maior, permitindo que o mecanismo da reação de degradação fosse favorecida.

5.2.2 - Avaliação do Sistema Heterogêneo

De acordo com os resultados obtidos no sistema homogêneo, fez-se necessário verificar o comportamento dos sistemas heterogêneos, do ponto de vista hidrodinâmico, tanto no que diz respeito à forma de suportar o catalisador, quanto à variação da vazão de recirculação e finalmente ao aumento de solução a ser tratada. Desta forma, foi avaliado o sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na degradação de soluções de fenol.

5.2.2.1 - Os ensaios de degradação

Como já foi falado anteriormente, nesta etapa do trabalho os seguintes parâmetros foram avaliados: vazão de recirculação da solução pelo reator fotoquímico, concentração de H_2O_2 e volume do tanque de armazenamento. A descrição desses ensaios está apresentada no item 4.4.2. Além disso, também foi variada a forma em que o catalisador TiO_2 esteve presente no sistema, como está descrito no item 4.3.2

5.2.2.2 – Comparação entre o catalisador TiO_2 adsorvido no cilindro e nas hastes

Na primeira parte deste trabalho, na qual foi feita uma comparação entre diferentes Processos Oxidativos Avançados, o fotocatalisador TiO_2 esteve suportado num conjunto de 8 hastes de vidro. Entretanto, com o objetivo de comparar pelo menos duas formas diferentes do catalisador estar presente no reator, nesta etapa do trabalho foram realizados ensaios em que o TiO_2 está adsorvido tanto nas hastes citadas, quanto na superfície interna de um cilindro de vidro, ou ainda no cilindro de vidro com a presença de anteparos (“baffles”) para aumentar a turbulência, como pode ser visto na FIG. 4.3 e FIG. 4.4.

Inicialmente foi feito um ensaio com o objetivo de verificar a diferença na eficiência de degradação de uma solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$ entre as duas formas do catalisador TiO_2 estar presente no reator: nas hastes de vidro ou no cilindro interno, sem o anteparo. A vazão de recirculação da solução foi de 8 L.min^{-1} e a variação da porcentagem de degradação de fenol, em uma solução com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, em função do tempo de ensaio para este experimento pode ser observada nas curvas da FIG. 5.19.

Na FIG. 5.19 pode-se notar uma semelhança no comportamento desses dois sistemas. Isso pode ser um indicativo de que haja uma compensação entre dois dos parâmetros envolvidos neste processo, ou seja: enquanto que no reator com hastes a superfície de catalisador é de 875 cm^2 , no reator com o cilindro interno a superfície catalítica é de 1340 cm^2 ; por outro lado, a distância entre a fonte luminosa que emite os fótons e a superfície catalítica diminui, como pode ser visto na FIG. 4.1. As hastes ficam mais próximas da fonte luminosa do que o cilindro de vidro. Entretanto foi levantada a hipótese do reator poder estar operando com limitação de transferência de massa, que estaria sendo causada pela pouca turbulência no sistema. Neste caso, o sistema com as hastes pode ter apresentado um melhor desempenho pelo fato delas estarem provocando maior turbulência, alterando a hidrodinâmica do reator.

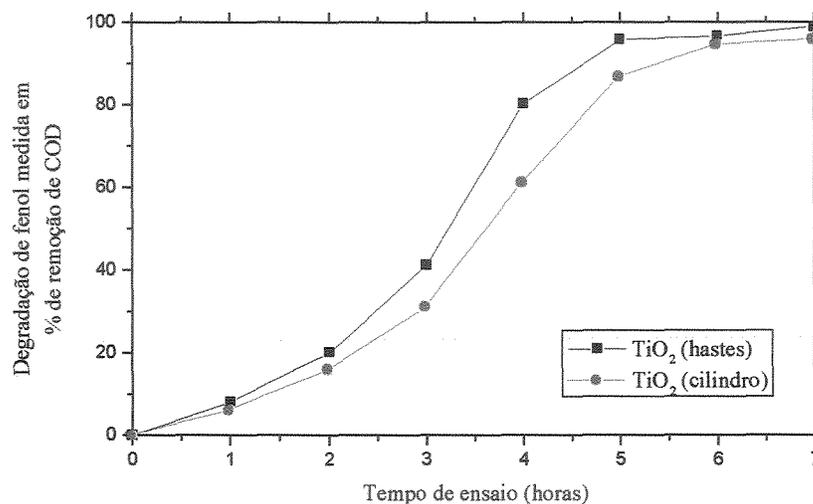


FIGURA 5.19 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, com 300 mg.L^{-1} de H_2O_2 , vazão de recirculação de 8 L.min^{-1} e UV, em que o TiO_2 está presente nas hastes ou no cilindro interno.

5.2.2.3 - Mudança na vazão de recirculação

De acordo com os resultados obtidos para os processos homogêneos, foram feitos ensaios com o objetivo de avaliar a influência da vazão de recirculação na degradação da solução de fenol para os processos heterogêneos. Na FIG. 5.20 é apresentada a variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para o sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, com o catalisador no cilindro e com $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300 \text{ mg.L}^{-1}$. Na FIG. 5.21 é apresentada a variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para o sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, com o catalisador nas hastes e com $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300 \text{ mg.L}^{-1}$.

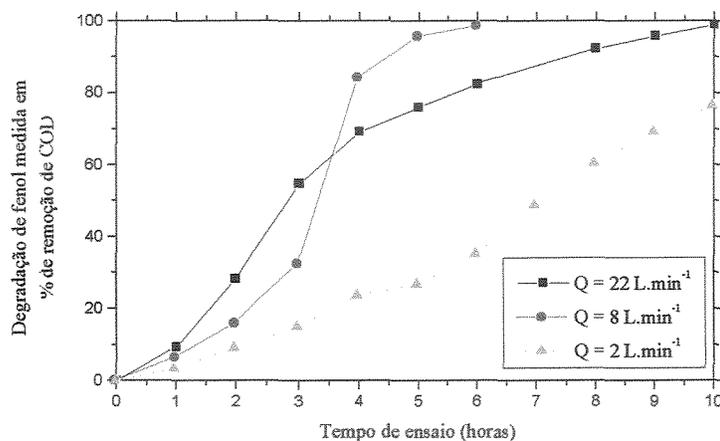


FIGURA 5.20 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, com 300 mg.L^{-1} de H_2O_2 , UV, vazão de recirculação variada e TiO_2 no cilindro.

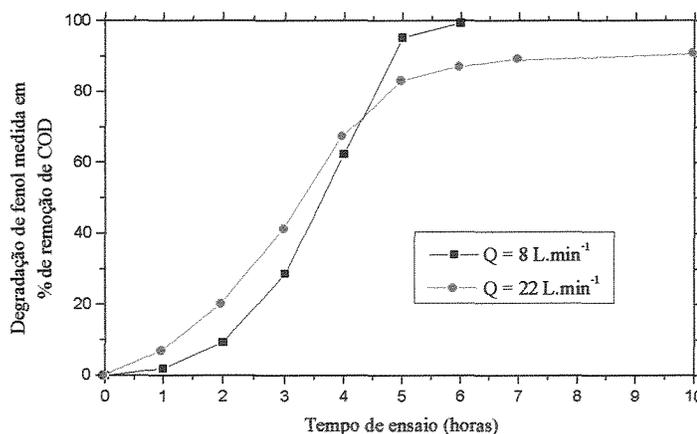


FIGURA 5.21 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, com 300 mg.L^{-1} de H_2O_2 , UV, vazão de recirculação variada e TiO_2 nas hastes.

Pelas figuras FIG. 5.20 e FIG. 5.21, nota-se que o aumento na vazão de recirculação, para ambos os sistemas onde existe a presença do fotocatalisador TiO_2 , diferentemente dos sistemas homogêneos, está provocando uma diminuição da eficiência do processo fotocatalítico. Este resultado pode estar relacionado a uma dificuldade de adsorção do fenol no catalisador provocado pelo aumento da turbulência no reator, ocasionando uma “lavagem” da superfície catalítica.

5.2.2.4 - Mudança no reservatório e comparação com os sistemas homogêneos

Foram realizados ensaios com o objetivo de verificar o efeito provocado pela mudança no volume do reservatório na eficiência de degradação. Além disso, testou-se a mudança na eficiência da degradação provocada pela inserção de 3 anteparos entre os 4 cilindros de vidro colocados no interior do reator. Assim, foram feitos experimentos com volumes de reservatório variando entre 6,75, 22,5 e 41 L. Os resultados foram avaliados juntamente com os resultados obtidos para os sistemas homogêneos e são apresentados nas figuras FIG. 5.22 a FIG. 5.25.

Pelas figuras FIG. 5.22 a FIG. 5.25 nota-se que, para os processos heterogêneos, com o volume de reservatório de 6,75 L, o aumento da vazão de recirculação de 8 para 22 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, diferentemente dos processos homogêneos, causou uma diminuição na eficiência do processo. Para os ensaios com volume de reservatório maiores o resultado da adição do fotocatalisador foi intermediário entre os processos homogêneos com $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ entre 600 e 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Como já foi falado anteriormente, a diminuição da eficiência dos processos heterogêneos em relação aos homogêneos com o aumento da vazão pode estar relacionada a uma baixa adsorção do fenol no catalisador. Entretanto, pode estar havendo também maior quantidade de choques entre os radicais hidroxila, recombinando-os.

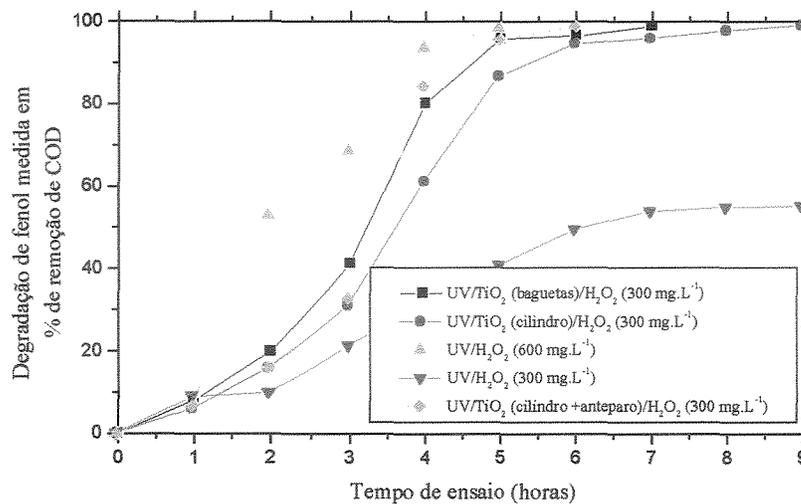


FIGURA 5.22 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, vazão de recirculação de 8 L.min^{-1} e demais condições variadas.

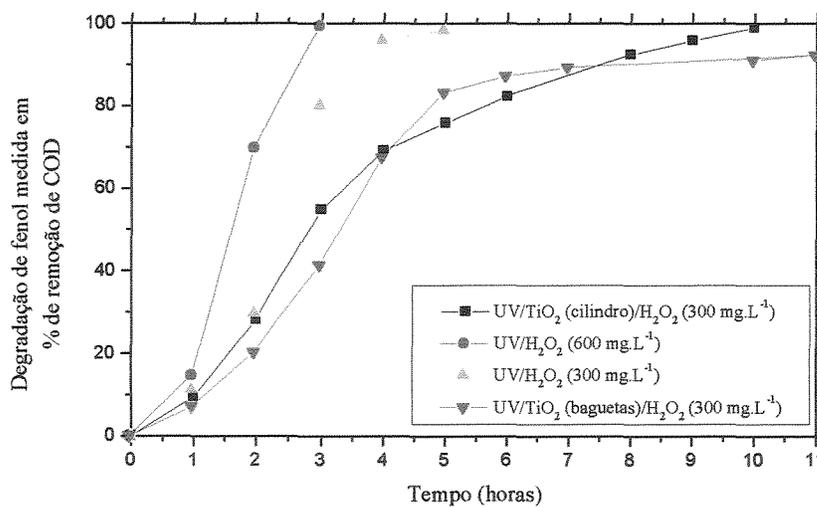


FIGURA 5.23 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 6,75 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, vazão de recirculação de 22 L.min^{-1} e demais condições variadas.

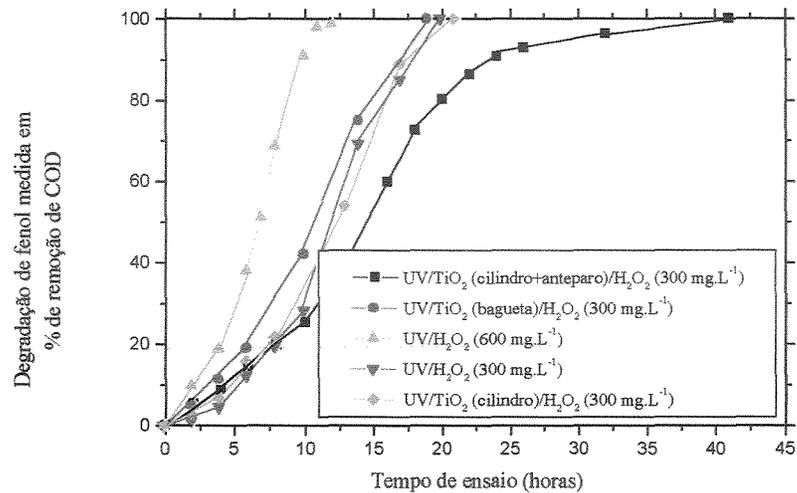


FIGURA 5.24 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 22,5 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, vazão de recirculação de 22 L.min^{-1} e demais condições variadas.

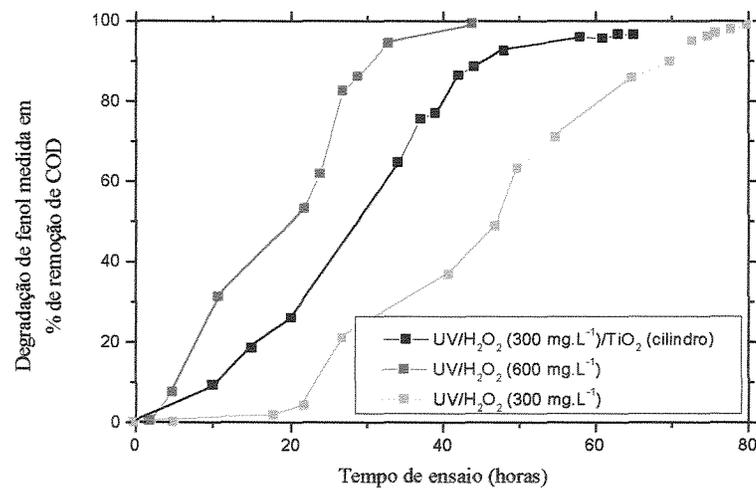


FIGURA 5.25 – Variação da porcentagem de degradação de fenol em função do tempo de ensaio para os processos utilizando um volume de 45 L, de solução de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$, vazão de recirculação de 22 L.min^{-1} e demais condições variadas.

5.3 – Parte 3: Reator Completamente Misturado com Alimentação Contínua

De acordo com os resultados obtidos, foi verificado que a vazão com que a solução passa pelo reator e, conseqüentemente, a turbulência causada por este movimento é de extrema importância na eficiência do processo fotocatalítico. Por outro lado, surgiu a necessidade de promover o tratamento das soluções de fenol continuamente, para que fosse possível fazer um estudo de cinética das reações envolvidas. Diante disso, criou-se um problema de ordem prática, que diz respeito a vazão de entrada da solução, a qual teria que ser baixa o suficiente para que o tempo de detenção hidráulico fosse capaz de produzir a degradação necessária e alto o suficiente para permitir a turbulência dentro do reator.

Utilizou-se, então, uma nova montagem experimental, definida como Reator Completamente Misturado com Alimentação Contínua, cujo comportamento é descrito no item 4.4.3 e o esquema simplificado dos ensaios fotocatalíticos é apresentado na FIG. 5.26.

Os resultados da degradação de fenol obtida em diferentes vazões de entrada e com duas concentrações de peróxido, assim como os valores de EE/O são apresentados na TAB. 5.5. Esses resultados foram também apresentados na forma de gráfico, onde são lançados os valores de degradação de fenol em função da vazão de alimentação /retirada da solução e são mostrados na FIG. 5.27.

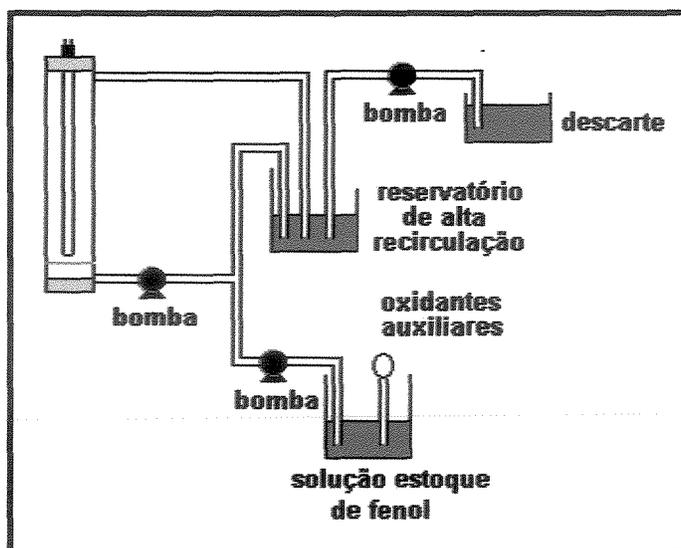


FIGURA 5.26 – Esquema simplificado dos ensaios realizados na Parte 3 – Reator Completamente Misturado com Alimentação Contínua.

TABELA 5.5 - Degradação de fenol obtida e cálculo de EE/O utilizando o Reator Completamente Misturado com Alimentação Contínua com diferentes vazões de alimentação/descarte de fenol

Vazão de alimentação /descarte de fenol (Q) (L.h ⁻¹)	Tempo espacial (h)	UV/H ₂ O ₂ (600 mg.L ⁻¹)		UV/H ₂ O ₂ (300 mg.L ⁻¹)	
		Degradação (%)	EE/O (kWh.m ⁻³)	Degradação (%)	EE/O (kWh.m ⁻³)
0,48	8,3	97	88,9	97	88,9
0,96	4,2	97	44,5	95	52,0
2,4	1,7	92	24,7	32	161,7
3,6	1,1	83	23,5	-	-
5,4	0,7	21	11,8	-	-

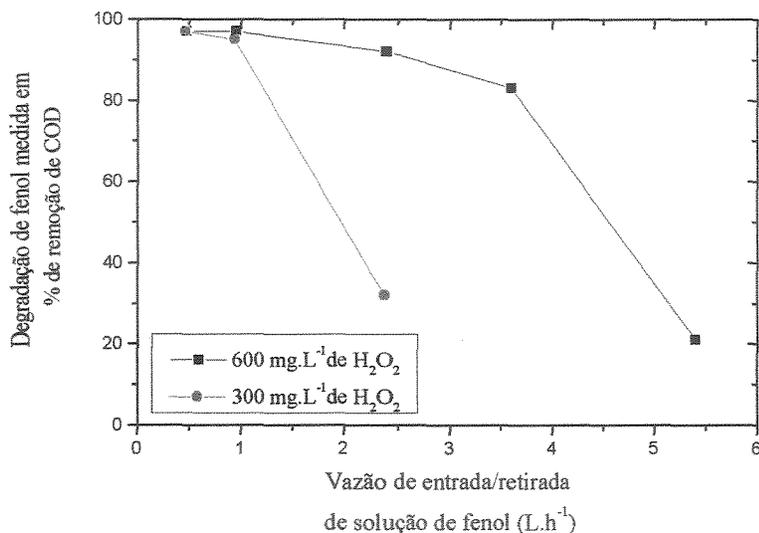


FIGURA 5.27 – Variação da porcentagem de degradação de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mg.C.L}^{-1}$ em função da vazão de alimentação/descarte para o reator completamente misturado com alimentação contínua, com diferentes vazões de alimentação e com duas concentrações de H_2O_2 (300 e 600 mg.L^{-1}).

Fazendo uma comparação entre a TAB. 5.5, onde foram apresentados os resultados obtidos para o reator operando com alimentação contínua e TAB. 5.3, onde foram apresentados os resultados de degradação obtidos com o sistema operando em recirculação, optou-se por reuni-los na TAB. 5.6.

Diante dos resultados apresentados na TAB. 5.6 nota-se que eles podem diferir grandemente uns dos outros à medida que são usadas diferentes condições experimentais. De uma forma geral a degradação obtida em termos de mg de carbono (em fenol) por hora de ensaio fotocatalítico permaneceu na faixa de 40 a 300 mg.C.h^{-1} e o valor de EE/O variou entre 11 e 160 kWh.m^{-3} .

Para os sistemas operando em recirculação, nota-se que os melhores resultados são obtidos com os reservatórios pequenos e com alta concentração de H_2O_2 . Nesses casos os valores de EE/O são os menores (28,8 e 34,7 kWh.m^{-3}), enquanto que os resultados de degradação obtida por tempo de ensaio são as maiores (225 e 188 mgC.h^{-1}).

Para os sistemas operando com passagem única, os melhores resultados são obtidos com alta concentração de H_2O_2 e com vazões entre 2,4 e 3,6 L.h^{-1} , onde observa-se valores de degradação entre 220,8 e 298,8 mgC.h^{-1} e valores de EE/O entre 23,5 e 24,7 kWh.m^{-3} .

Cabe acrescentar que em tratamento de efluentes de uma forma geral não existe “o melhor tratamento” ou “a melhor condição”, pois, como já foi falado anteriormente, um resultado pode ser visto como otimizado ou não dependendo da necessidade que se tenha. Neste caso, por exemplo, o ensaio com passagem única, utilizando 600 mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio e uma vazão de 3,6 L.h^{-1} de uma solução de fenol com 100 mgC.L^{-1} pode ser uma boa alternativa de tratamento, contanto que a degradação obtida (83%) seja conveniente.

Finalmente, pode-se notar uma semelhança entre os resultados obtidos com os dois diferentes modos de operação, quando se compara o sistema operando com passagem única a 2,4 L.h^{-1} e o sistema em recirculação com o reservatório pequeno (6,75 L). Em ambos os casos, a degradação obtida é da ordem de 220 mgC.L^{-1} e o valor de EE/O é de aproximadamente 25 kWh.m^{-3} .

Foi feita também uma comparação entre os valores de degradação de fenol em função do tempo espacial, que é calculado dividindo-se o volume do reator pela vazão de alimentação /retirada da solução. Os resultados deste cálculo são apresentados na TAB. 5.5 para os sistemas com alimentação contínua. Esses valores foram comparados aos valores de degradação obtidos nos ensaios com recirculação que foram apresentados na FIG. 5.23. A FIG 5.28 apresenta as curvas relativas a esses ensaios.

TABELA 5.6 – Comparação entre o sistema operando com alimentação contínua e em recirculação

Recirculação					
	$C_{H_2O_2}$ mg.L ⁻¹	Tempo de ensaio (horas)	Deg. obtida (L.h ⁻¹)	Deg. obtida (mgC.h ⁻¹)	EE/O (kWh/m ³)
V=6,75 L Q=22 L.min⁻¹	300	5	1,35	135	48,1
	600	3	2,25	225	28,8
V=22,5 L Q=22 L.min⁻¹	300	20	1,13	113	57,8
	600	12	1,88	188	34,7
V=45 L Q=22 L.min⁻¹	300	80	0,56	56	115,5
	600	44	1,02	102	63,5
Alimentação contínua					
UV/H₂O₂ (600 mg.L⁻¹)			UV/H₂O₂ (300 mg.L⁻¹)		
Q (L.h⁻¹)	Deg. obtida (mg.h⁻¹)	EE/O (kWh/m³)	Q (L.h⁻¹)	Deg. obtida (mgC.h⁻¹)	EE/O (kWh/m³)
0,48	46,6	88,9	0,48	46,56	88,9
0,96	93,12	44,5	0,96	91,2	52,0
2,4	220,8	24,7	2,4	76,8	161,7
3,6	298,8	23,5	3,6	-	-
5,4	113,4	11,8	5,4	-	-

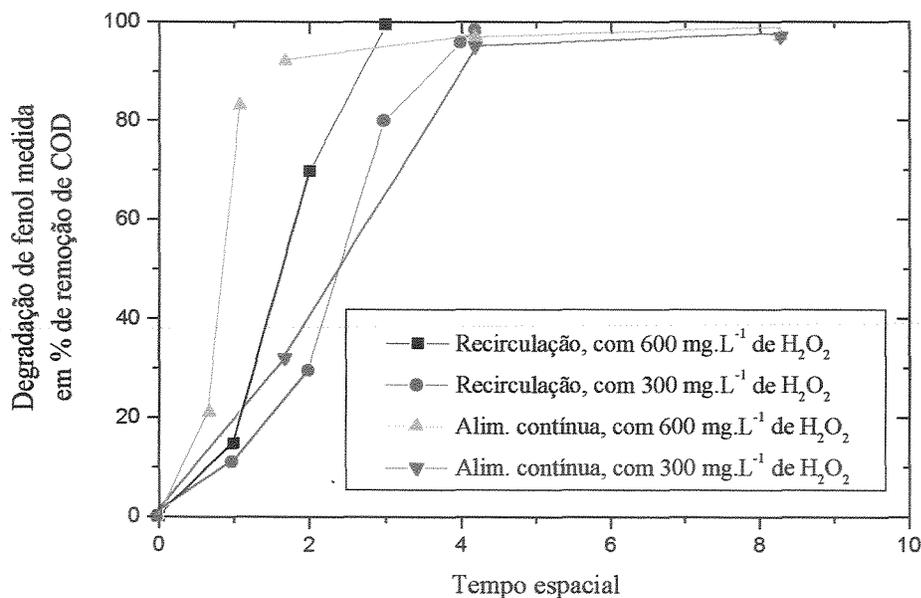


FIGURA 5.28 – Variação da porcentagem de degradação de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mg.C.L}^{-1}$ em função do tempo espacial para o reator operando com recirculação e alimentação contínua, com duas diferentes concentrações de H_2O_2 (300 e 600 mg.L^{-1}).

Pela FIG. 5.28 pode-se observar que o comportamento do reator operando com alimentação contínua é semelhante ao modo de operação com recirculação, da mesma forma que já havia sido discutido anteriormente, analisando-se a TAB. 5.6.

Capítulo 6

Conclusões

6 - Conclusões

Foram testados vários tipos de oxidantes, como H_2O_2 , O_3 e reagente de Fenton, o catalisador TiO_2 e radiação UV na degradação de soluções de fenol com $C_{\text{COD}} = 100 \text{ mgC.L}^{-1}$. Observou-se que a maioria deles não se mostrou eficaz na degradação das soluções de fenol quando utilizados em separado, ou mesmo de forma combinada, sem a presença da radiação UV. O processo utilizando H_2O_2 e UV com a relação $C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{COD}} = 6:1$ se mostrou como o mais eficiente, onde foram obtidos valores de EE/O variando entre 23,5 e 35 kWh.m^{-3} , com uma taxa degradação variando em torno de 188 e 299 mgC.h^{-1} .

A eficiência dos processos fotodegradativos é influenciada pela hidrodinâmica do reator fotoquímico e a vazão de recirculação da amostra é um parâmetro fundamental nesta avaliação. Para os sistemas homogêneos, o aumento na vazão de recirculação aumenta a turbulência do sistema, diminuindo a resistência à transferência de massa e permitindo um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela lâmpada, resultando assim em uma maior eficiência do processo de degradação. Para o reator utilizado neste trabalho, modelo Advantage 12 da Trojan, a vazão de recirculação que produziu os melhores resultados para os sistemas homogêneos foi 22 L.min^{-1} . Para os sistemas heterogêneos, com o TiO_2 suportado tanto nas hastes quanto no cilindro, a vazão ótima difere daquela obtida para o sistema homogêneo. Este resultado pode estar relacionado tanto a uma baixa adsorção do fenol ao catalisador devido à grande turbulência causada pelo aumento da vazão de recirculação, ocasionando uma “lavagem” da superfície catalítica, quanto ao aumento dos choques entre os radicais hidroxila, acarretando sua recombinação e indisponibilizando-os para as reações de degradação do poluente. Para o reator utilizado neste trabalho, a vazão de recirculação que produziu os melhores resultados para os sistemas heterogêneos foi de 8 L.min^{-1} .

Para a avaliação da viabilidade técnica e econômica do tratamento de um efluente, o ensaio de tratabilidade mostrou ser uma ferramenta indispensável. Entretanto, os custos relacionados a determinado tratamento podem variar em função das condições operacionais do ensaio de tratabilidade, tornando-o competitivo ou não frente a outros processos de tratamento. Este comportamento foi especialmente observado com o aumento do volume do reservatório de 6,75 para 22,5 e 45 L, onde o aumento no tempo envolvido na degradação da solução nos reservatórios maiores não foi proporcional ao aumento do volume de solução tratada. A utilização de sistemas em batelada utilizando um volume total de solução de aproximadamente 3 vezes o volume do reator fotoquímico se mostrou semelhante à utilização de sistemas com alimentação contínua, gerando dados confiáveis para subsidiar projetos em escala maior.

A utilização de sistemas com alimentação contínua permite uma melhor avaliação do processo, uma vez que são fixadas as condições de alimentação, diferentemente dos sistemas em batelada, os quais tem um comportamento transiente. Além disso, a alimentação contínua permite uma maior flexibilidade em relação à dosagem de oxidantes e até mesmo em relação à eficiência final desejada.

Os estudos de caso utilizando diferentes efluentes industriais e apresentados no anexo mostram que os POA são uma alternativa viável no tratamento de efluentes, em especial para aqueles cujo tratamento convencional não seja possível ou mesmo adequado, como compostos tóxicos, recalcitrantes, misturas complexas e/ou muito concentradas. Observou-se que, em alguns casos, o efluente pode ser degradado com sucesso pela simples aplicação de oxidantes, sem que haja a necessidade de irradiação, o que o torna ainda mais competitivo.

A passagem de escala de bancada para escala industrial está sendo feita com sucesso, uma vez que, entre os vários ensaios de tratabilidade realizados, alguns estudos de projeto já estão em andamento e, em um dos casos, a estações de tratamento já está em funcionamento.

Durante o processo de degradação de fenol foi observada a formação de compostos intermediários que, além de apresentarem cor, absorvem na região do UV, em 254 nm, o que contribui para diminuir a eficiência quântica do processo. A cinética de degradação do H_2O_2 é lenta no início, fazendo com que a mineralização inicial seja pouco eficiente, aumentando ao longo do tempo conforme se processa a destruição dos subprodutos formados.

A utilização de leito fluidizado, com o fotocatalisador impregnado na matriz, pode ser uma alternativa em sistemas de degradação fotocatalítica, contanto que sejam solucionados os problemas relacionados ao processo de adsorção do catalisador nas partículas formadoras do leito.

Capítulo 7

Trabalhos

Futuros

7 – Trabalhos Futuros

Vários aspectos relacionados ao uso dos Processos Oxidativos Avançados ainda estão abertos à investigação. Por se tratar de uma tecnologia de tratamento onde o contaminante presente é destruído, esses processos têm sido alvo de pesquisa e desenvolvimento, tanto no meio acadêmico quanto nos vários setores industriais de fornecedores de catalisadores, oxidantes e lâmpadas UV e em empresas de consultoria ambiental. Devido ao fato do emprego dessa tecnologia em escala industrial estar no início, muito trabalho ainda há a ser feito.

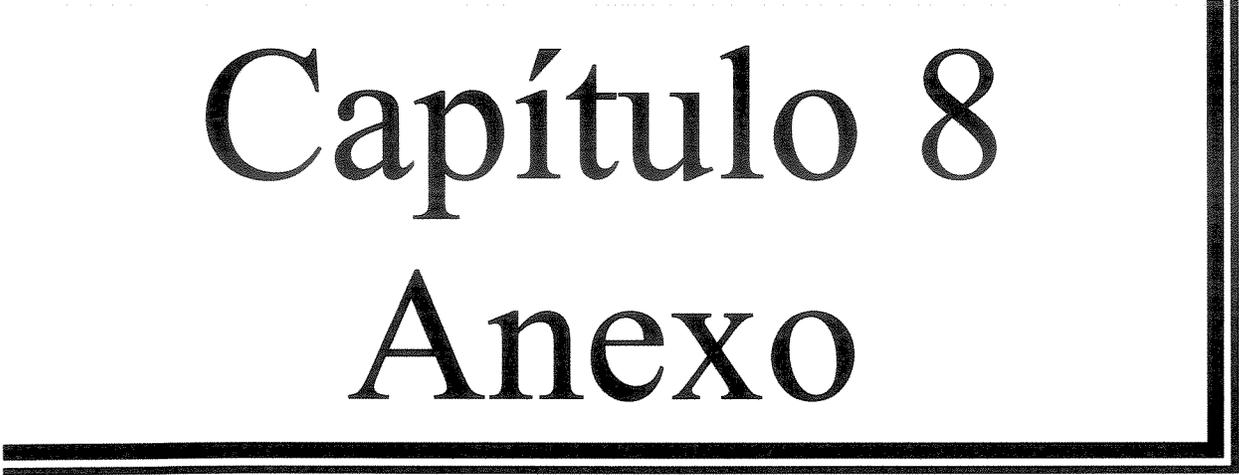
Embora não exista um tratamento único para efluentes, pois cada caso apresenta suas peculiaridades e características próprias, é interessante gerar um banco de dados, com valores de EE/O para diferentes contaminantes orgânicos geralmente presentes em efluentes. Ensaios de tratabilidade com lâmpadas de média pressão e alta intensidade, fabricadas especialmente para a degradação de compostos orgânicos pode ser uma ferramenta útil neste processo.

Estudos de toxicidade dos produtos intermediários são igualmente importantes, pois a geração de produtos com maior toxicidade do que a inicial pode ocorrer. Além disso, o uso de processos combinados (POA/biológico) parece ser uma solução promissora para várias classes de efluentes.

A utilização do planejamento experimental como ferramenta nessas investigações é fundamental, pois possibilita a otimização de processos cuja eficácia já foi comprovada, principalmente na otimização da dose do oxidante e da configuração de reatores.

Capítulo 8

Anexo

A decorative L-shaped border consisting of two parallel black lines. The horizontal line is at the bottom, and the vertical line is on the right side, meeting at a corner that aligns with the bottom right of the text.

8 - Anexo – Estudos de caso utilizando POA

Como um dos objetivos deste trabalho é avaliar a viabilidade técnica e econômica da aplicação dos POA no tratamento de efluentes industriais, nesta parte do trabalho foram feitos alguns ensaios de tratabilidade com amostras de efluentes cedidas por diferentes empresas. Cabe acrescentar que alguns dos processos mostrados a seguir já se encontram implantados nas indústrias, operando rotineiramente.

Desta maneira, foi possível determinar a eficiência e os insumos envolvidos em processos que combinam peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton e radiação ultravioleta, tanto na forma conjunta quanto em separado, na destruição dos compostos orgânicos presentes nos efluentes em questão. Cada um desses efluentes apresentou características próprias, como odor, cor, concentração de COD, concentração de BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno), pH, presença de sólidos suspensos, entre outros. A análise preliminar dos mesmos determinou tanto o tipo de ensaio, quanto os parâmetros a serem monitorados no decorrer da reação de degradação.

Geralmente os ensaios de tratabilidade seguiram a seguinte hierarquia: processos sem luz, utilizando o reagente de Fenton e, por último, processos foto-mediados. Caso a remoção de COD, odor e outros parâmetros fosse atingida, o processo era avaliado quanto aos custos. Além disso, o objetivo do ensaio foi relacionado ao objetivo principal da indústria, podendo variar entre uma redução total da carga orgânica, redução parcial da carga orgânica e total para alguns parâmetros controlados com mais rigor pelos órgãos de controle ambiental, até diminuição da toxicidade do efluente visando seu encaminhamento para um tratamento biológico.

Não houve nesta etapa do trabalho uma metodologia única para a realização dos ensaios, motivo pelo qual optou-se por descrever o procedimento de cada um dos experimentos separadamente. Entretanto, pode-se definir que todos os efluentes que foram submetidos a ensaios nos quais fotocatalíticos, utilizaram um volume de solução definido, em recirculação no reator descrito anteriormente. Além disso, o monitoramento do processo de degradação dos compostos presentes foi feito retirando-se amostras em intervalos regulares de tempo. A determinação da concentração de COD foi feita no Analisador de Carbono Orgânico Total TOC 5000 da Shimadzu e a de BTX foi feita por MIMS. Mediu-se também o pH das amostras.

8.1 – Estudo de caso 1

8.1.1 - Caracterização do efluente

A caracterização do efluente em questão foi feita pela análise de alguns parâmetros especificados pela empresa interessada e cujos resultados estão contidos na TAB. 8.1.

TABELA 8.1 – Caracterização do efluente

Parâmetro	Resultado	Parâmetro	Resultado
pH	9	Nitrito	0,016 mg.L ⁻¹
Sólidos Totais	85.700 mg.L ⁻¹	Nitrato	não detectado
Sólidos Totais Fixos	61.800 mg.L ⁻¹	Nitrogênio (NTK)	4,43 mg.L ⁻¹
Sólidos Totais Voláteis	23.900 mg.L ⁻¹	Nitrogênio amoniacal	não detectado
Sólidos Suspensos Totais	173,5 mg.L ⁻¹	Fósforo	não detectado
Sólidos Suspensos Fixos	79,0 mg.L ⁻¹	DQO	38.500 mg O ₂ .L ⁻¹
Sólidos Suspensos Voláteis	94,5 mg.L ⁻¹	DBO	15.350 mg O ₂ .L ⁻¹
COD	16.400 mg.L ⁻¹		

Como pode ser visto na TAB. 8.1, o efluente em questão possuía uma elevada carga orgânica, segundo a empresa constituída principalmente por formaldeído, e uma grande quantidade de sólidos dissolvidos.

8.1.2 - Ensaio de tratabilidade

Nesta etapa do trabalho foram avaliados Processos Oxidativos Avançados que utilizam peróxido de hidrogênio e reagente de Fenton na degradação dos compostos presentes no efluente em questão. Inicialmente foram realizados ensaios em batelada, com um volume de amostra de 200 mL em balões de 500 mL, onde os oxidantes foram adicionados e amostras foram retiradas em intervalos regulares de tempo para análise de COD e pH.

Com o objetivo de avaliar a degradação provocada somente pelo peróxido de hidrogênio, este oxidante foi adicionado ao efluente em diferentes concentrações (15.000 a 75.000 mg.L⁻¹). Os resultados obtidos, embora não apresentados aqui, demonstraram que a degradação neste caso foi insignificante.

Avaliou-se também a contribuição do reagente de Fenton no processo de degradação. Inicialmente as amostras foram acidificadas com ácido sulfúrico até pH 3, em seguida adicionou-se peróxido de hidrogênio e, por último, uma solução contendo ferro feita a partir de sulfato ferroso amoniacal. A concentração de H₂O₂ variou entre 15.000 e 105.000 mg.L⁻¹ e a concentração de Fe²⁺ entre 15 e 105 mg.L⁻¹. Embora os resultados obtidos não estejam apresentados aqui, foi observado que, em alguns casos, ocorreu uma redução de até 40% dos compostos orgânicos presentes. Entretanto, optou-se por analisar mais criteriosamente o processo de acidificação da amostra pois, neste etapa, ocorreu a liberação de bolhas e a formação de um precipitado branco. Essas duas ocorrências podem ter sido a causa da redução no valor do COD, e não o processo oxidativo Fenton.

Para que fosse melhor avaliado o procedimento de acidificação da amostra, foram realizados ensaios em que o efluente foi acidificado até pH 1 e outros até pH 3. Em alguns casos, o ácido foi adicionado lentamente e com agitação e em outros, rapidamente e também com agitação. Observou-se que, em pH 3, ocorreu a formação de um precipitado fino, de difícil decantação, entretanto, à medida em que o ácido foi adicionado até atingir pH 4, o precipitado se tornou maior, sendo facilmente decantado. A partir daí, ele é redissolvido na solução. Assim, o pH ótimo de precipitação é entre 3 e 4 e este processo tende a ser mais efetivo se for realizado lentamente e sob agitação. O volume de ácido sulfúrico usado para esta finalidade é de aproximadamente 16 mL por litro de solução e o valor de COD obtido no sobrenadante, após um tempo de decantação de até 3 horas, foi de 11.900 mgC.L⁻¹.

Foram realizados ensaios utilizando o reagente de Fenton apenas no sobrenadante, com a adição dos oxidantes H₂O₂ e Fe²⁺ na solução após a acidificação, decantação e separação do precipitado. A concentração de H₂O₂ foi variada entre 15.000 e 60.000 mg.L⁻¹ e a de Fe²⁺ entre 15 e 30 mg.L⁻¹. Embora os resultados não estejam apresentados aqui, foi observado que a degradação máxima obtida foi em torno de 15%, para um período de 96 horas de ensaio.

Avaliou-se a degradação provocada pelo processo Foto-Fenton, que consiste do reagente de Fenton em conjunto com a radiação UV, utilizando somente o sobrenadante resultante da acidificação, decantação e separação. Para esta finalidade utilizou-se um volume de solução de 5 L, em recirculação no reator fotoquímico descrito anteriormente. Os oxidantes foram adicionados à solução nas seguintes quantidades: 15.000 e 30.000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 15 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ (em ambos os casos). Amostras foram retiradas em intervalos regulares de tempo para análise de COD e os resultados são apresentados na FIG. 8.1. O pH se manteve inalterado em 3 durante os ensaios.

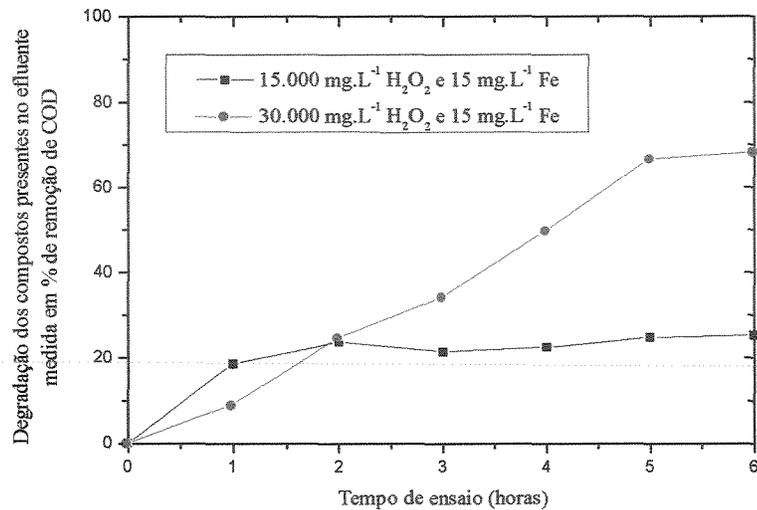


FIGURA 8.1 – Variação da porcentagem de degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente em função do tempo de ensaio para o experimento utilizando o processo foto-Fenton no sobrenadante, após a acidificação e decantação.

Observa-se na FIG. 8.1 que o processo Foto-Fenton, com concentração de 30.000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 15 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ acarreta uma redução de aproximadamente 70% da concentração de COD num período de 6 horas de ensaio. Teores residuais de peróxido de hidrogênio no efluente final mostraram que a concentração deste oxidante cai de 30.000 para 25 mg.L⁻¹ após 6 horas de ensaio.

8.1.3 - Ensaio Respirométricos

Como complementação deste estudo, foram realizados ensaios respirométricos, tanto no efluente bruto quanto no efluente tratado fotoquimicamente, com o objetivo de avaliar a toxicidade de ambos. Esses ensaios foram realizados medindo-se a inibição na respiração dos microrganismos presentes no lodo ativado pelo consumo de oxigênio e a autora foi a aluna de iniciação científica Andréa Mendonça Pompei.

Inicialmente foi preparada uma solução teste contendo 1% do efluente proveniente do tanque de aeração e 99% de meio de cultura mínimo, a qual foi aerada por 60 minutos, atuando como controle. Desta solução foram retiradas alíquotas de 500 mL, às quais foram adicionadas 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 % (v/v) do efluente bruto e do efluente após tratamento com Foto-Fenton, com pH ajustado para 7,2 e adição de KOH. O consumo de oxigênio, fruto da respiração microbiana, foi monitorado a cada 15 minutos, durante 6 horas.

Os detalhes experimentais, assim como os resultados de cada ensaio respirométrico não serão mostrados, uma vez que não é o objetivo principal deste trabalho, mas apenas uma complementação do experimento de degradação. Entretanto, foi observado pelos resultados obtidos que o tratamento químico empregado no efluente bruto, o qual combinou precipitação seguida do processo foto-Fenton, reduziu significativamente a toxicidade do mesmo para os microrganismos do lodo ativado. Os testes respirométricos indicaram que a estação de tratamento em operação (lodo ativado) pode receber até 1 % (v/v) do efluente bruto e 10 % (v/v) do efluente tratado, sem que haja comprometimento da performance da mesma. Esta previsão assume que sejam mantidos os parâmetros operacionais da estação de tratamento atual.

8.1.4 - Estimativa dos insumos envolvidos no processo

Com o objetivo de estimar os insumos envolvidos no tratamento do efluente em questão, dividiu-se o processo em etapas:

Tratamento físico-químico com acidificação do efluente até pH 3, seguido de decantação e separação, com redução de aproximadamente 30 % no valor de COD

Volume de H_2SO_4 gasto = 16 L H_2SO_4 por m^3 de efluente

Densidade do H_2SO_4 = $1,835 \text{ g.mL}^{-1}$

Massa de H_2SO_4 gasta = 29,4 kg H_2SO_4 por m^3 de efluente

Remoção de COD = 4.500 mg.L⁻¹

Tratamento oxidativo avançado utilizando o processo Foto-Fenton, com concentração de 30.000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 15 mg.L⁻¹ de Fe²⁺, com redução de aproximadamente 70 % no valor de COD

Volume de H₂O₂ gasto = 54,1 L H₂O₂ (50 %) por m³ de efluente

Massa de Fe (II) (como sulfato a 20 % ativo) = 75 g por m³ de efluente

Remoção fotoquímica de COD = 7.700 mg.L⁻¹ a um consumo de 325 Wh

Consumo por ordem: 23,6 kg C.m⁻³.kW⁻¹.h⁻¹ (assumindo-se C_{final} = zero)

O tratamento físico-químico de 1 m³ de efluente demandará aproximadamente 30 kg de H₂SO₄, resultando na remoção de 4,5 kg C. O tratamento fotoquímico deste sobrenadante (~1 m³) demandará um consumo adicional de 54 L de H₂O₂ (50%) v/v, 75g de Fe(II), gerando uma demanda de 0,33 kWh para remover o carbono adicional (7,7 kg C).

8.1.5 – Conclusões

Diante dos resultados apresentados anteriormente, pode-se tirar algumas conclusões:

O tratamento combinado (acidificação, seguida do processo Foto-Fenton) promoveu a remoção de 72 % do COD presente na amostra e os ensaios respirométricos mostraram que a toxicidade do efluente bruto foi totalmente removida quando o efluente passou por este tratamento. Teores residuais de peróxido de hidrogênio no efluente final mostraram que a concentração deste oxidante cai de 30.000 para 25 mg.L⁻¹ após 6 horas de ensaio e, durante a acidificação do efluente, verifica-se a precipitação de 19 kg de sal por m³ de efluente. A caracterização deste sal está sendo feita pela empresa e, pelo que tudo indica, trata-se de um sal, cujo nome não tive permissão para citar, mas que poderá vir a ser reutilizado no processo.

8.2 – Estudo de caso 2

8.2.1 - Caracterização do efluente

Neste estudo de caso foram realizados ensaios com 3 diferentes efluentes aquosos contendo organofosforados, utilizando H_2O_2 e UV. Esses efluentes foram caracterizados pela medida de pH e de COD, cujos valores podem ser vistos na TAB. 8.2.

TABELA 8.2 – Caracterização dos efluentes

Amostra	pH	C _{COD} (mgC.L ⁻¹)
Efluente 1	7	170,0
Efluente 2	7	172,0
Efluente 3	5-6	70,6

Pela TAB. 8.2 nota-se uma diferença na concentração de COD e no pH desses três efluentes. Além disso, todos eles possuíam cor e forte odor.

8.2.2 - Ensaio de tratabilidade

Inicialmente os três efluentes foram filtrados, com o objetivo de remover partículas em suspensão e, em seguida, os efluentes foram submetidos a ensaios nos quais foi utilizado um volume de solução de 5 L em recirculação no reator fotoquímico descrito anteriormente. Para facilidade de análise, foi colocado resumidamente na TAB. 8.3 o processo oxidativo utilizado, a concentração inicial e o pH de cada efluente, a forma de adição do oxidante, a sua concentração total no ensaio e a degradação obtida em termos de redução de COD após 7 horas de ensaio. As

curvas de degradação obtidas em função do tempo de ensaio podem ser vistas na FIG. 8.2.

TABELA 8.3 - Condições experimentais e resultados dos ensaios de degradação

Efluente	Processo Oxidativo	C_{CODi} (mgC.L^{-1})	pH	Forma de adição do H_2O_2	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg.L^{-1})	Degradação final de COD (%)
1	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	170,0	7	intermitente	1 690	94,0
2	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	172,0	7	início	1.020	91,6
3	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	70,6	5-6	intermitente	647	81,7

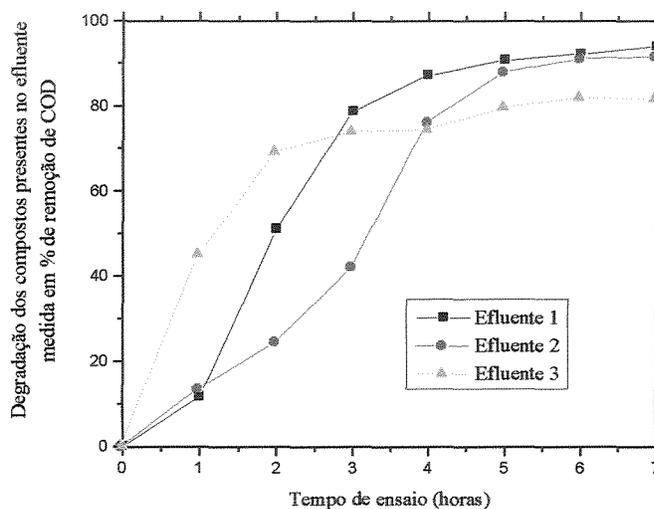


FIGURA 8.2 – Variação da porcentagem de degradação dos compostos orgânicos presentes nos efluentes 1, 2 e 3 em função do tempo de ensaio para os experimentos utilizando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Em função dos resultados obtidos, nota-se que os três efluentes podem ser degradados com sucesso pelo POA que combina H_2O_2 e UV. Para os efluentes testados, a redução na carga orgânica esteve na faixa entre 80 a 95 % para um período de ensaio de 7 horas. Cabe acrescentar que, além da diminuição na concentração de COD, também foi observada diminuição na cor e no odor dos mesmos.

Para o efluente 2 não houve a necessidade de uma adição extra de peróxido de hidrogênio durante o processo, pois a matéria orgânica foi sendo continuamente degradada, atingindo um valor de 90 % num período de 7 horas de ensaio. Para os efluentes 1 e 3 adicionou-se uma maior concentração de peróxido de hidrogênio na tentativa de aumentar a eficiência na degradação, o que não foi conseguido. Esta redução na eficiência do processo mesmo com adição extra de oxidante pode ser um indicativo de que estariam sendo formadas substâncias com maior dificuldade de serem degradadas quimicamente.

8.2.3 - Estimativa dos insumos envolvidos no processo

A seguir são mostrados os insumos necessários para o tratamento de 1 m³ de efluente, assim como a remoção de carbono e o consumo por ordem dos três efluentes testados. Cabe acrescentar que os cálculos foram feitos levando em conta 5 horas de ensaio.

Efluente 1 - $C_{\text{COD}} = 170,2 \text{ mgC.L}^{-1}$

Volume de peróxido de hidrogênio (50 %) = 3,0 L por m³ de efluente

Remoção fotoquímica de COD = 160 mg.L⁻¹ a um consumo de 325 Wh

Consumo por ordem: 0,49 kg C.m⁻³.kW⁻¹.h⁻¹

Efluente 2 - $C_{\text{COD}} = 172,2 \text{ mgC.L}^{-1}$

Volume de peróxido de hidrogênio (50 %) = 1,9 L por m³ de efluente

Remoção fotoquímica de COD = 158 mg.L⁻¹ a um consumo de 325 Wh

Consumo por ordem: 0,48 kg C.m⁻³.kW⁻¹.h⁻¹

Efluente 3 - $C_{\text{COD}} = 70,6 \text{ mgC.L}^{-1}$

Volume de peróxido de hidrogênio (50 %) = 1,2 L por m³ de efluente

Remoção fotoquímica de COD = 58 mg.L⁻¹ a um consumo de 325 Wh

Consumo por ordem: 0,18 kg C.m⁻³.kW⁻¹.h⁻¹

8.2.4 - Conclusões

Observando-se os resultados obtidos, nota-se que o tratamento dos efluentes em questão pode ser feito de acordo com as seguintes etapas:

1. Encaminhamento dos efluentes para um tanque de equalização, o qual diminui as oscilações geralmente prejudiciais ao desenvolvimento de um processo de tratamento;
2. Tratamento físico-químico com filtração do efluente, permitindo que a retirada das partículas em suspensão aumente a eficiência do processo fotocatalítico da etapa seguinte;
3. Tratamento oxidativo avançado com o processo H_2O_2/UV numa proporção entre $C_{H_2O_2}:C_{COD}$ que pode variar entre 6:1 e 10:1, resultando aproximadamente 80-95% de degradação dos compostos orgânicos presentes num período de 7 horas de irradiação;
4. Encaminhamento do efluente final, após o tratamento com H_2O_2/UV para um tratamento biológico, ou mesmo descarte no corpo receptor. Para isso é fundamental a realização de ensaios respirométricos, os quais fornecem um indicativo referente à biodegradabilidade desses compostos.

8.3 – Estudo de caso 3

8.3.1 - Caracterização do efluente

O efluente em questão é proveniente de um sistema de tratamento de efluentes líquidos de um curtume e apresentou concentração de COD de 1.460 mg.L^{-1} , pH 7, odor forte e cor. Os ensaios foram realizados com a amostra bruta do efluente, sem uma filtração prévia.

8.3.2 - Ensaio de tratabilidade

O efluente bruto foi submetido a ensaios envolvendo peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton e radiação ultravioleta, nos quais foi utilizado um volume de solução de 5 L em recirculação no reator fotoquímico descrito anteriormente.

Tratamento com H_2O_2

Inicialmente foi avaliada somente a contribuição do peróxido de hidrogênio na remoção de odor. Nesta etapa o oxidante foi adicionado na proporção de $C_{H_2O_2}:C_{COD} = 5:1$, ou seja, em torno de 7.300 mg.L^{-1} e o efluente permaneceu em recirculação pelo reator fotoquímico, sem que o fonte luminosa fosse ligada. Após meia hora de recirculação, pode-se perceber diminuição no odor da amostra. Entretanto, de acordo com os resultados da análise de COD observou-se que não houve degradação da matéria orgânica presente, assim como não foi notada redução na cor do efluente. Em seguida a fonte luminosa foi acesa, conforme está descrito no item seguinte.

Tratamento com H_2O_2/UV

Além da quantidade inicial de peróxido de hidrogênio, foi adicionado mais oxidante após 3 horas de reação, totalizando 14.600 mg.L^{-1} . O pH se manteve inalterado durante a reação e os resultados das análises de COD indicaram que, após 17 horas de reação, a degradação da matéria orgânica foi de 28,3 %. Optou-se, então, por avaliar o processo Foto-Fenton, conforme está descrito a seguir.

Tratamento com Foto-Fenton

Partindo do efluente testado no item anterior contendo aproximadamente 1.050 mgC.L^{-1} de COD, a amostra foi acidificado com ácido sulfúrico até pH 3 e foram adicionados os oxidantes auxiliares: H_2O_2 e Fe^{2+} em concentração de 7.300 e 7 mg.L^{-1} , respectivamente. Pelos resultados

das análises de COD pode-se notar que, após 24 horas de reação (total), a degradação da matéria orgânica aumentou para 64 % e a redução no odor foi significativa. Observou-se também a formação de uma espuma flutuante e um material sedimentável, enquanto que a solução resultante ficou transparente.

Os resultados da degradação de COD em função do tempo de reação para os ensaios descritos anteriormente são apresentados na FIG. 8.3, onde A e B representam o ensaio utilizando o processo H_2O_2/UV e C representa o ensaio utilizando o processo foto-Fenton no efluente.. A foto da FIG. 8.4 ilustra a solução bruta e a mesma após ser submetida ao tratamento fotocatalítico.

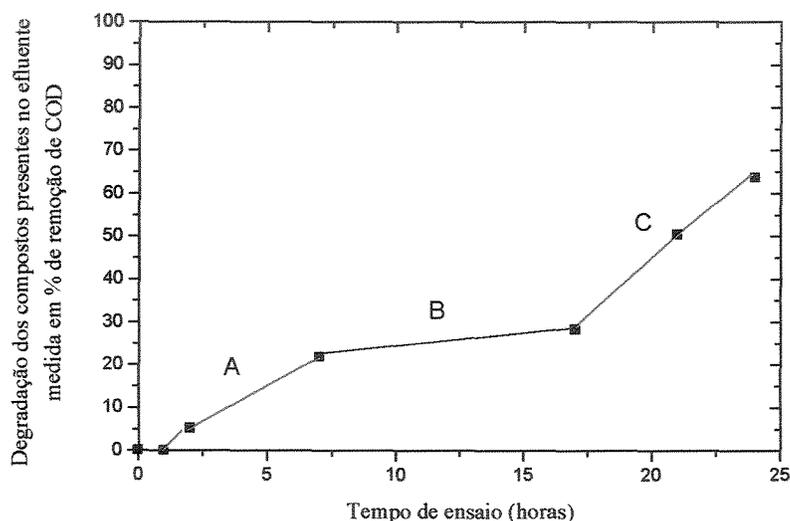


FIGURA 8.3 – Variação da porcentagem de degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente em função do tempo de ensaio para o experimento utilizando os processos H_2O_2/UV e foto-Fenton no efluente.

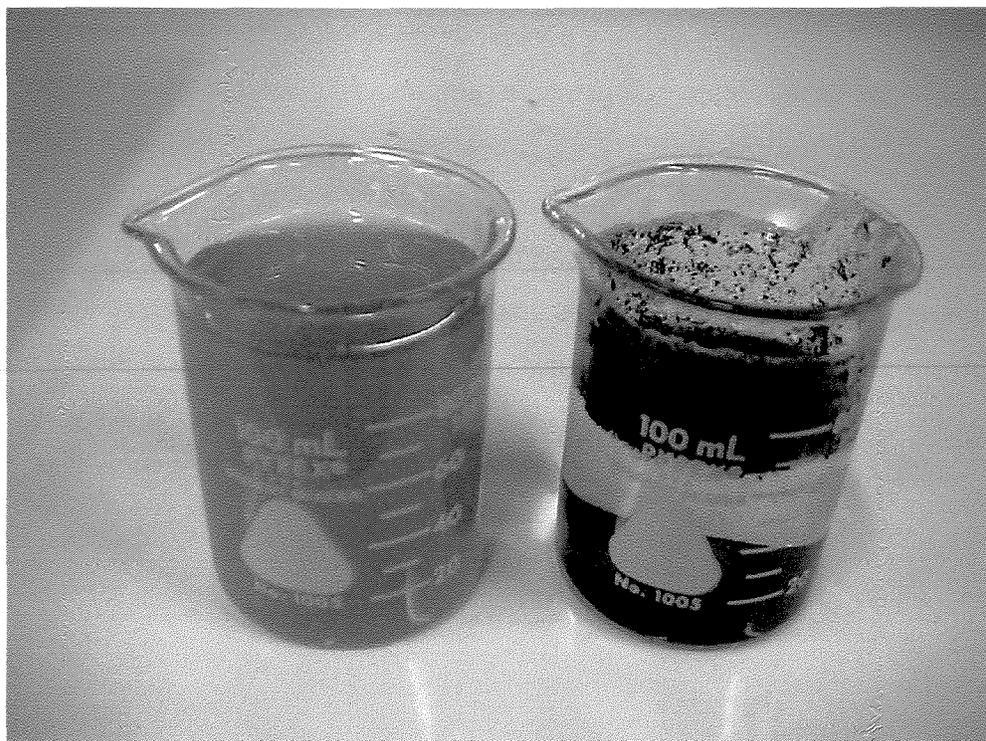


FIGURA 8.4 – Foto da amostra bruta (esquerda) e após o tratamento fotocatalítico (direita).

Os resultados mostram que, enquanto o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ causa uma diminuição da carga orgânica de 318 mgC.L^{-1} num período de 7 horas (A), o processo foto-Fenton permite que 517 mgC.L^{-1} sejam abatidos num período de 7 horas (C). As concentrações de oxidante podem ainda ser otimizadas, entretanto, a partir dos dados iniciais, pode-se estimar um valor aproximado de 20.000 mg.L^{-1} de H_2O_2 e 7 mg.L^{-1} de Fe^{2+} .

8.3.3 - Estimativa dos insumos envolvidos no processo

O tratamento foto-oxidativo do efluente em questão envolve os seguintes custos:

Tratamento com H₂O₂/UV

Volume de peróxido de hidrogênio (50 %) = 13,2 L por m³ de efluente
Remoção fotoquímica de COD = 318 mg.L⁻¹ a um consumo de 455Wh.
Consumo por ordem: 0,7 kg C.m⁻³.kW⁻¹.h⁻¹

Tratamento com Foto-Fenton

Acidificação do efluente

Volume de H₂SO₄ gasto = 200 mL H₂SO₄ por m³ de efluente
Densidade do H₂SO₄ = 1,835 g.mL⁻¹
Massa de H₂SO₄ gasta = 367 g H₂SO₄ por m³ de efluente

Reação fotocatalítica

Massa de Fe (II) (como sulfato a 20 % ativo) = 7 g por m³ de efluente
Volume de peróxido de hidrogênio (50 %) = 40 L por m³ de efluente
Remoção fotoquímica de COD = 517 mg.L⁻¹ a um consumo de 455 Wh.
Consumo por ordem: 1,1 kg C.m⁻³.kW⁻¹.h⁻¹

8.3.4 - Conclusões

Diante dos resultados apresentados, pode-se notar que o POA utilizando Foto-Fenton apresentou um resultado adequado para a tratabilidade do efluente em questão, diminuindo o odor, a cor e a carga orgânica do mesmo. Assim, ele pode ser uma alternativa para o seu tratamento, entretanto deve-se considerar a possibilidade do mesmo ser usado com melhor relação custo-benefício como pré-tratamento desta matriz.

8.4 – Estudo de caso 4

8.4.1 - Caracterização do efluente

O objetivo deste ensaio foi avaliar os Processos Fenton e foto-Fenton na degradação de um efluente proveniente de um tratamento de destilação, entretanto, a empresa também forneceu uma amostra do efluente bruto para que fosse quantificada a carga orgânica do mesmo. Assim, os efluentes foram identificados e caracterizados pelas medidas de COD e pH, cujos valores podem ser vistos na TAB. 8.4.

TABELA 8.4 – Caracterização dos efluentes

Efluente	C_{COD} (mgC.L⁻¹)	pH
Bruto	6.325	8
Destilado	2.393	8

8.4.2 - Ensaio de tratabilidade

Tratamento com Foto-Fenton

Inicialmente a amostra foi acidificada a pH 3 com ácido sulfúrico concentrado. Em seguida foi adicionado o reagente de Fenton na proporção $C_{\text{COD}}:C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{Fe}^{2+}}$ de 1:6:0,6, o que representa, para 5 L de amostra, 130 mL de peróxido de hidrogênio 50% v/v e 35,7 g de sulfato ferroso e a reação foi iniciada, com a recirculação da solução pelo reator fotoquímico citado anteriormente numa vazão de 22 L.min⁻¹.

Durante o decorrer do ensaio a quantidade de peróxido de hidrogênio na solução foi monitorada pelo método colorimétrico com metavanadato de amônia, pois, desta forma, foi sendo adicionado mais oxidante à medida em que ele foi sendo consumido na reação. Foram retiradas amostras em intervalos regulares de tempo para análise de COD.

A TAB. 8.5 mostra a degradação obtida pela redução na concentração de COD em função do tempo de reação e a quantidade de oxidante adicionado.

TABELA 8.5 - Condições experimentais e resultados dos ensaios de degradação com o processo foto-Fenton do efluente destilado

Tempo de ensaio (horas)	Volume total de H₂O₂ adicionado (mL)	C_{COD} (mg.L⁻¹)	Degradação de COD (%)
0	130	2.393	0
1	130	1.308	45
2	201	809	66
3	251	618	74
4	251	571	76
5	281	567	76
6	311	495	79
7	341	427	82
Após neutralização e sedimentação	341	401	83

Observando os resultados obtidos, verifica-se que o Processo foto-Fenton é eficaz na degradação dos compostos presentes no efluente em questão, tendo uma maior eficiência nas primeiras 3 horas. Além disso, observa-se a formação de um precipitado de coloração escura, uma solução sobrenadante translúcida e redução quase que total do odor. A FIG. 8.5 ilustra a amostra bruta, a destilada e a tratada.



FIGURA 8.5 – Foto dos efluentes bruto, destilado e tratado, respectivamente, da esquerda para a direita.

Tratamento com o reagente de Fenton

Para este ensaio, foi utilizado um volume de 500 mL de amostra, o qual foi colocado num Erlenmeyer e teve seu pH ajustado a 3 pela adição de ácido sulfúrico concentrado. Em seguida foram adicionados os reagentes na proporção $C_{\text{COD}}:C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{Fe}^{2+}}$ de 1:6:0,6, o que representa, para 500 mL de efluente, 13 mL de peróxido de hidrogênio 50 % v/v e 3,6 g de sulfato ferroso. O tempo de reação foi mantido em sete horas e não se fez necessário outras adições de peróxido de hidrogênio, pois, somente com a quantidade inicial de oxidante ainda foi detectado um residual no final da reação. Os resultados da concentração da solução e da degradação obtida em função do tempo de reação podem ser vistos na TAB. 8.6.

Observando os resultados, verifica-se que a degradação obtida com o reagente de Fenton é de aproximadamente 50 %, o que torna esta uma possível alternativa de tratamento, uma vez que não há gasto adicional com energia elétrica.

TABELA 8.6 - Resultados do ensaio de degradação com o processo Fenton do efluente destilado

Tempo (horas)	C_{COD} (mg.L⁻¹)	Degradação de COD (%)
0	2.393	0
7	1.340	44
Após neutralização e sedimentação	1.248	47

8.4.3 - Estimativa dos insumos envolvidos no processo

Para o tratamento do efluente em questão pelo processo que utiliza Foto-Fenton são previstos os seguintes insumos:

Volume de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 50% v/v: 68,2L por m³ de efluente

Massa de sulfato ferroso hepta-hidratado (FeSO₄.7H₂O): 7,14 kg por m³ de efluente

Remoção fotoquímica de COD = 1992 mg.L⁻¹ a um consumo de 455 Wh.

Consumo por ordem: 4,37 kg C.m⁻³.kW⁻¹.h⁻¹

8.4.4 - Conclusões

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que ambos os processos são eficazes no tratamento do efluente destilado, mineralizando uma alta quantidade de matéria orgânica. Cabe acrescentar que o processo Foto-Fenton atinge melhores resultados de degradação, entretanto envolve maiores custos com energia elétrica. Além disso, verificando-se a concentração de COD do efluente bruto, observa-se que o tratamento prévio utilizando destilação é muito eficiente neste efluente, reduzindo a matéria orgânica presente no mesmo. Assim, sua utilização, seguida do processo foto-Fenton e uma etapa final de separação do precipitado formado é uma alternativa adequada de tratamento.

8.5 – Estudo de caso 5

8.5.1 – Caracterização do efluente

O efluente em questão apresentou uma concentração de COD de 4.392 mg C.L⁻¹ e pH 3. Entretanto, durante estes ensaios, foram recebidas duas amostras diferentes de efluentes, sendo que as concentrações de COD oscilaram entre 4.300 e 5.400 mgC.L⁻¹. Além disso, para os testes finais de odor e de cinética de remoção de carga orgânica, a empresa forneceu um efluente cuja concentração de COD foi de 16.990 mgC.L⁻¹, ou seja, 3 vezes superior à concentração tida como representativa .

8.5.2 - Ensaio de tratabilidade

Foram realizados ensaios de tratabilidade utilizando os processos Fenton e foto-Fenton com o objetivo de remover a carga orgânica presente e o odor.

Tratamento com foto-Fenton

Avaliou-se a eficiência do Processo foto-Fenton na degradação dos compostos presentes, utilizando 4 L do efluente em recirculação no reator fotoquímico já mencionado. Os oxidantes auxiliares H₂O₂ e FeSO₄ foram adicionados no início da reação na proporção de C_{COD}:C_{H₂O₂}:C_{Fe²⁺} igual a 1:4:0,004. A diminuição no valor de COD, assim como a degradação obtida em função do tempo de reação são apresentadas na TAB. 8.7.

TABELA 8.7 - Resultados do ensaio de degradação com o processo foto-Fenton

Tempo de ensaio (horas)	C_{COD} (mg C.L⁻¹)	Degradação de COD (%)
0	4.392	0
1	3.630	17
2	3.164	27
3	3.133	29
4	1.656	62
5	1.879	57
6	1.213	72
7	1.328	70

Observando-se a TAB. 8.7, nota-se que a degradação dos compostos orgânicos presentes foi de aproximadamente 70 % para um período de 7 horas de ensaio. Entretanto, durante todo esse tempo, não houve diminuição na cor do efluente.

Tratamento com o reagente de Fenton

Avaliou-se a contribuição do reagente de Fenton na degradação dos compostos presentes. Neste caso, foram utilizadas duas alíquotas de amostra de aproximadamente 500 mL, onde os oxidantes auxiliares foram adicionados e o conjunto mantido em repouso e sem exposição à irradiação. Em uma das amostras utilizou-se a razão C_{COD}:C_{H₂O₂}:C_{Fe²⁺} de 1:5:0,5 e na outra 1:5:0,05.

A primeira amostra foi retirada após 24 h e foi verificado que todo o peróxido de hidrogênio presente no ensaio com maior concentração de íons Fe²⁺ havia sido consumido. Assim, foi feita uma nova adição de oxidante na razão C_{COD} (remanescente):C_{H₂O₂} de 1:5. A segunda amostra foi retirada após 48 horas, onde foi feita uma determinação da concentração de COD antes e após o acerto de pH para 7 utilizando NaOH. É importante lembrar que o ajuste de pH em ensaios onde existe a presença de íons Fe⁺³ provoca precipitação de Fe(OH)₃ e que este

procedimento também pode acarretar uma remoção da carga orgânica devido à coagulação e decantação. Os resultados deste ensaio são apresentados na TAB. 8.8.

TABELA 8.8 – Resultados do ensaio de degradação com o processo Fenton

Amostra	$C_{\text{COD}}:C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{Fe}^{2+}}$	
	1:5:0,5	1:5:0,05
	$C_{\text{COD}} \text{ (mgC.L}^{-1}\text{)}$	
24 h	1.500	2.600
48 h	850	1.700
48 h, após neutralização e precipitação	650	1.317

De acordo com os resultados apresentados na TAB8.8, pode-se notar que o processo Fenton também é muito efetivo na remoção de COD. Nota-se que, nas primeiras 24 h de reação, a relação entre peróxido de hidrogênio e íons Fe^{2+} tem papel importantíssimo na remoção da carga orgânica. Enquanto que para a relação 5:0,05 a concentração de COD cai para 2.600 mgC.L^{-1} , para a relação 5:0,5 a concentração cai para 1.050 mgC.L^{-1} . No final de 48 horas esta diferença está menor (1.700 mgC.L^{-1} e 850 mgC.L^{-1}) e, após o acerto de pH, as remoções de COD totalizam em torno de 70 e 85% para as relações $C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{Fe}^{2+}}$ de 5:0,05 e 5:0,5 respectivamente.

Diante dos resultados anteriores, optou-se por avaliar mais detalhadamente as influências, tanto do H_2O_2 quanto dos íons Fe^{2+} nas primeiras 24 horas de reação. Para tal, foram utilizadas quatro amostras de 500 mL do efluente bruto, onde foram adicionados os oxidantes na proporção $C_{\text{COD}}:C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{Fe}^{2+}}$ de 1:10:0,5, 1:5:0,5, 1:3:0,3 e 1:3:0,5. Estes oxidantes foram adicionados no início da reação e o efluente permaneceu em repouso durante todo o tempo. Foram retiradas amostras após 24 horas e após a correção do pH até 7 com NaOH. Os resultados desses ensaios são apresentados na TAB. 8.9.

TABELA 8.9 – Resultados do ensaio de degradação com o processo Fenton

Amostra	$C_{\text{COD}}:C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{Fe}^{2+}}$			
	1:10:0,5	1:5:0,5	1:3:0,3	1:3:0,5
	$C_{\text{COD}} \text{ (mgC.L}^{-1}\text{)}$			
24 h	1.200	1.250	1.500	3.000
24 h, após neutralização e precipitação	800	1.100	1.480	1.500

Observando a TAB. 8.9, pode-se comprovar que o reagente de Fenton é efetivo na destruição da carga orgânica presente neste efluente e que as relações entre COD, H_2O_2 e Fe^{2+} são determinantes na eficiência do processo. Nota-se que a maior remoção de COD se dá com a proporção $C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{COD}}$ de 10:1, o que torna o tratamento menos viável economicamente. Entretanto, observa-se que mesmo usando uma relação de 3:1 e buscando-se otimizar a massa de ferro, a remoção atinge cerca de 70 %, o que é um valor excelente para um efluente desta natureza.

Tratamento com o reagente de Fenton e foto-Fenton

Nesta etapa do trabalho, o efluente foi primeiramente tratado com o reagente de Fenton na razão $C_{\text{COD}}:C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{Fe}^{2+}}$ de 1:3:0,5. Para tal, os oxidantes foram adicionados num volume de 4,5 L do efluente, permanecendo então em repouso por 24 horas. Após este período, uma amostra foi retirada para análise de COD e, a partir do valor encontrado, uma nova adição de H_2O_2 foi realizada, na razão $C_{\text{COD}}:C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ de 1:2. Em seguida, o efluente foi introduzido no reator fotoquímico, onde permaneceu em recirculação, sendo que, durante o processo foto-Fenton, foram necessárias algumas outras adições de peróxido de hidrogênio. Esses volumes adicionados, assim como a concentração de COD e a degradação obtida durante a reação são mostrados na TAB. 8.10.

TABELA 8.10 - Resultados do ensaio de degradação com o processo combinado
Fenton - foto-Fenton

Tempo de ensaio (horas)	C_{COD} (mg C.L⁻¹)	Degradação de COD (%)	Volume de H₂O₂ adicionado (mL)
0,0	2.248	53	36
0,5	1.809	62	0
1,0	1.759	63	29
1,5	1.741	64	56
2,0	1.429	70	0
2,5	1.204	75	39
3,0	1.148	76	0
3,5	1.118	77	0

Conforme pode ser visto na TAB. 8.10, os resultados obtidos no processo combinado não foram muito satisfatórios, indicando que o consumo de peróxido de hidrogênio foi maior do que se o efluente tivesse sido tratado com UV desde o início. Por esta razão, optou-se por daqui em diante não mais usar o reator fotoquímico, passando a investigar apenas o uso do reagente de Fenton.

Nesta etapa do trabalho a empresa em questão enviou-nos um outro efluente, com C_{COD} = 16.990 mgC.L⁻¹. Diante do que foi exposto acima, optou-se por fazer uma avaliação da degradação da carga orgânica presente em função do tempo de reação em batelada, sob diferentes relações C_{COD}:C_{H₂O₂}:C_{Fe²⁺}, como 1:1:0,1; 1:2:0,2; 1:3:0,3; 1:4:0,4; 1:5:0,5.

Os oxidantes foram adicionados em recipientes contendo 1 L de efluente e o monitoramento da concentração de COD foi feito em intervalos de 1 h, por um período de 6 h. Após 24 horas do início dos ensaios, o efluente tratado foi neutralizando com NaOH e, após a sedimentação do precipitado formado, outra alíquota foi retirada para análise de COD. Os resultado obtidos nestes ensaios encontram-se na TAB. 8.11.

TABELA 8.11 - Resultados do ensaio de degradação com o processo Fenton em diferentes concentrações

Tempo (horas)	$C_{\text{COD}}:C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{Fe}^{2+}}$				
	1:1:0,1	1:2:0,2	1:3:0,3	1:4:0,4	1:5:0,5
1	7.570	10.120	12.180	2.018	1.645
2	6.410	2.731	6.053	1.808	1.692
3	5.194	2.615	2.773	1.939	1.635
4	4.803	2.551	2.997	1.649	---
5	5.020	2.399	2.679	1.857	---
6	4.987	2.525	2.833	1.798	2.098
Após neutralização	5.741	2.421	2.650	1.582	1.492

Antes de se fazer uma análise crítica sobre os resultados obtidos, é importante ressaltar que este efluente apresentou uma quantidade de matéria orgânica insolúvel em água muito grande, o que gerou um efluente com duas fases. Neste caso, os ensaios foram realizados com o efluente tal qual, e por assim ser, qualquer gotícula desta fase orgânica que esteve presente na amostra a ser usada para medir COD causou uma interferência apreciável. Por esta razão, em alguns resultados nota-se que a concentração de COD aumentou com o tempo, o que não é possível. Na verdade, o que se observou foi justamente algumas destas gotículas interferindo nos resultados finais. Assim, recomenda-se a leitura dos resultados na casa das centenas, e será assim que os mesmos serão discutidos.

Analisando-se os resultados ao final de 24 h, após a neutralização e precipitação do efluente, nota-se primeiramente a grande eficiência do processo Fenton na remoção da carga orgânica presente neste efluente. Para o menor consumo de peróxido (1:1 frente ao valor de COD), obteve-se uma remoção de 67 %, enquanto que para as relações 1:4 e 1:5 quase não se nota diferença na eficiência de remoção, a qual atinge 91 %. Num grupo intermediário ficou a relação 1:2 e 1:3, com aproximadamente 85 % de remoção. Como ilustração, a FIG. 8.6 mostra o efluente bruto (1), após o tratamento com Fenton (2) e após a neutralização e precipitação (3).

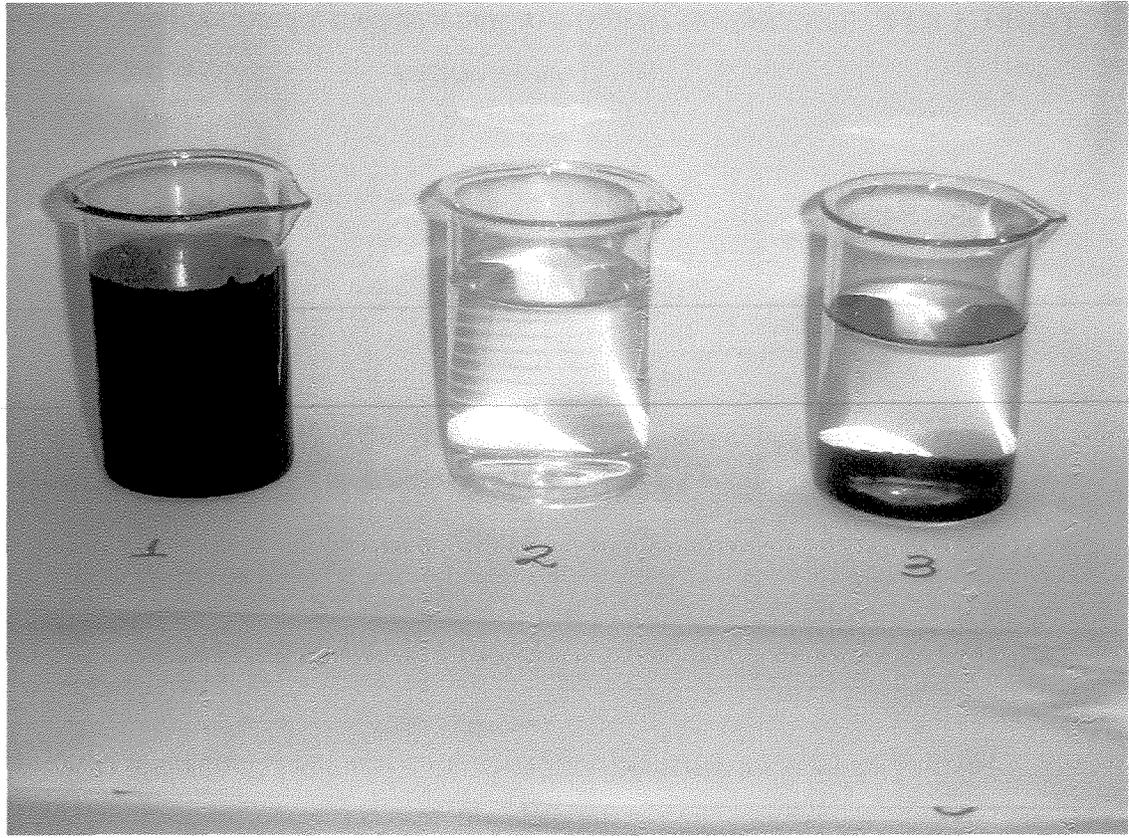


FIGURA 8.6 – Foto do efluente bruto (1), após o tratamento com Fenton (2) e após neutralização e precipitação (3).

É importante levar em consideração que, devido ao pH ácido do efluente, a neutralização antes do descarte é obrigatória e, assim sendo, não tem sentido avaliar as taxas de remoção antes do acerto do pH. Cabe acrescentar que esta coagulação foi feita apenas com o acerto de pH, sem o uso de polieletrólitos, ou seja, este procedimento não foi otimizado. Outro ponto importante a ser levado em consideração é que esta reação é muito exotérmica, e deve-se tomar muito cuidado na adição dos oxidantes, pois pode ocorrer formação de espuma, possibilitando o transbordo do recipiente onde a reação está sendo processada.

Em termos de cinética de remoção, pode-se observar que, independentemente da proporção $C_{\text{COD}}:C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, todas elas têm uma cinética de pseudo primeira ordem, muito rápida. Por exemplo, exceto para a relação 1:1, as demais relações mostram que não são necessárias mais do

que 3 horas para que a reação atinja seu ponto de máxima eficiência, onde o peróxido de hidrogênio não é mais detectável. Aliás, para as duas proporções mais ricas do oxidante, após 60 min de contacto, a remoção praticamente atingiu seu ponto máximo. Outro ponto importante a ser observado é que mesmo para a relação 1:1, a cinética é muito favorecida nas primeiras 5 horas, o que implica num tempo de residência hidráulico perfeitamente viável.

Remoção de odor da amostra

Foi feito um teste comparativo de remoção de odor. A hipótese a ser testada era a de que a remoção de COD era proporcional à remoção de odor, muito embora ensaios preliminares já tivessem apontado para o fato de que isto poderia não ser válido. Ao final de 24 h, as amostras tratadas conforme descrito acima foram avaliadas pelo painel olfativo, tendo como base o efluente bruto antes do tratamento. Os resultados são apresentados na TAB. 8.12, onde o símbolo + indica a agressividade relativa do odor frente à amostra original.

TABELA 8.12 - Resultados do teste de odor nos efluentes tratados com Fenton

Amostra	Odor
Efluente Bruto	+++++
Efluente Tratado com 1:1:0,1	++++
Efluente Tratado com 1:2:0,2	+++
Efluente Tratado com 1:3:0,3	+++
Efluente Tratado com 1:4:0,4	++
Efluente Tratado com 1:5:0,5	++

O

Observando os resultados apresentados na TAB.8.12, pode-se notar que, conforme esperado, não há uma relação entre a carga orgânica e a intensidade do odor, ou seja, o composto (ou compostos, muito provavelmente) responsável pelo odor no efluente é parcialmente recalcitrante à oxidação química, e não pode ser monitorado por COD. Além disso, o olfato humano tem pouca sensibilidade para monitorar compostos causadores de odor em altas

concentrações, pois, nesses casos, a relação entre intensidade de odor e concentração não é linear.

Avaliação da composição do efluente

Tendo em vista que o efluente em questão é composto de pelo menos 8 correntes diferentes, foi feito um ensaio para se avaliar a contribuição de COD desagregada, bem como um estudo preliminar de odor em cada uma destas correntes. Para cada uma delas mediu-se o COD e adicionou-se peróxido de hidrogênio na proporção $C_{\text{COD}}:C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ de 1:1. Após 24 horas de tratamento, as amostras foram submetidas ao painel olfativo, e os resultados obtidos encontram-se na TAB. 8.13.

TABELA 8.13 - Resultados obtidos em teste de remoção de odor e COD com diferentes correntes que alimentam a ETE

Amostra	C_{COD} (mg C.L ⁻¹)	Odor Inicial	Odor Final
Efluente Tratamento de Água	7,4	Ausente	Ausente
Efluente Ácido Sulfúrico	283,3	Ausente	Ausente
Efluente Ácido Fumárico	3.159	+	Leve redução
Efluente Ácido Maléico	1.707	+++	Ausente
Efluente Anidrido Ftálico	3.338	+++++	+ ou ++
Efluente Plastificante Entrada	21.260	++++	++
Efluente Plastificante Saída	20.750	++++	+++
Efluente Sulfeto Entrada	480,7	+++++	++
Efluente Sulfeto Saída	372,1	+++	+

Observando-se A TAB. 8.13, pode-se perceber que o grande contribuinte da carga orgânica que chega na ETE é o efluente da Unidade de Plastificante. Os dados também mostram que esta ETE setorial não funciona conforme esperado, e este efluente deve ser priorizado no tocante ao tratamento antes de ser levado para a ETE. Em termos de odor, o tratamento atual da unidade de sulfeto parece estar removendo parcialmente o odor. Um outro efluente com alto

potencial causador de odor é o da Unidade de Anidrido Ftálico, o qual é parcialmente removido pelo peróxido de hidrogênio.

Avaliação da DBO e DQO

Um outro ponto importante e que merece ser avaliado são os valores de DBO e de DQO do efluente bruto e após o tratamento com o reagente de Fenton usando a relação $C_{\text{COD}}:C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ de 1:3 (peso). Os resultados obtidos encontram-se na TAB. 8.14.

TABELA 8.14 - Remoção do COD, DQO e DBO no efluente tratado com Fenton

Parâmetro	Efluente Bruto	Efluente tratado com Fenton
COD (mg C.L⁻¹)	16.690	2.650 (84% de remoção)
DQO (mgO₂.L⁻¹)	19.250	5.325 (73% de remoção)
DBO (mgO₂.L⁻¹)	11.750	2.050 (83% de remoção)

De acordo com os dados apresentados na TAB. 8.14, enquanto que a remoção de COD e DBO atinge valores de 83-84 %, a remoção da DQO foi inferior, atingindo 73 % após o tratamento com peróxido de hidrogênio. É sempre conveniente lembrar que, tanto a DBO quanto a DQO são medidas indiretas de determinação de carbono e, portanto, sujeitas a vários interferentes, além de uma incerteza analítica que facilmente chega aos 20 %.

8.5.3 - Estimativa dos insumos envolvidos no processo

Tratamento com Foto-Fenton

Acidificação do efluente

Volume de H₂SO₄ gasto = 200 mL H₂SO₄ por m³ de efluente

Densidade do $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,835 \text{ g.mL}^{-1}$

Massa de H_2SO_4 gasta = 367 g H_2SO_4 por m^3 de efluente

Tratamento com Fenton

Levando em consideração que o insumo de maior valor agregado é o peróxido de hidrogênio, o custo operacional está centrado basicamente nele.

Volume de peróxido de hidrogênio (50%) = 17 L por m^3 de efluente

Massa de Fe (II) (como sulfato a 20% ativo) = 1 Kg por m^3 de efluente (4 kg de FeSO_4)

Neutralização do efluente

NaOH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$

8.5.4 – Conclusões

Com o decorrer destes ensaios ficou comprovado que o uso da radiação ultravioleta não trouxe nenhum benefício complementar ao tratamento proposto, e por esta razão, os ensaios finais foram realizados apenas com o reagente de Fenton, tendo em vista que o custo adicional da irradiação mostrou ser perfeitamente dispensável. Esta foi uma conclusão importante, tendo em vista que o custo do capital (reator) é de US\$ 70.000 (FOB), além do custo operacional de 20kWh e reposição da lâmpada (US\$ 2.000) a cada 5 mil horas.

O processo de tratamento mais indicado baseia-se na adição dos oxidantes peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso ao efluente, seguido de um período de reação de pelo menos 3 horas, quando então é feita a neutralização (sob agitação) usando-se NaOH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A adição de polieletrólitos também pode ser feita para melhorar a decantação do lodo, se for necessário. Finalmente o sobrenadante é descartado no corpo receptor, uma vez que o mesmo atende ao quesito de remoção de DBO superior a 80 %. Acredita-se, também, que haja um trabalho grande a ser feito quanto aos efluentes da empresa, uma vez que a carga lançada na ETE é muito alta.

Um estudo de minimização de descarte que seria obtido após uma avaliação crítica dos processos produtivos é vital para a redução de custos de tratamento de efluentes. Além deste tipo de estudo, a segregação e tratabilidade de pelo menos 5 das 8 correntes de efluente deveria ser testada a curtíssimo prazo, pois algumas destas correntes (como a do plastificante), tem uma carga orgânica muito alta, cuja ETE setorial aparentemente não remove com a eficiência desejada.

8.6 – Estudo de caso 6

8.6.1 - Caracterização do efluente

O efluente em questão apresentou $C_{\text{COD}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 7 e cor.

8.6.2 - Ensaios de tratabilidade

Foram realizados ensaios de tratabilidade por POA que utilizam peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton e radiação ultravioleta, combinados ou de forma única.

Com o objetivo de remover partículas em suspensão presentes, o efluente foi inicialmente filtrado de forma que os ensaios fotocatalíticos foram realizados somente com o sobrenadante. Em seguida o efluente foi mantido sob recirculação no reator fotoquímico descrito anteriormente e foram retiradas amostras para análise de COD e pH.

Tratamento com UV

O ensaio foi realizado com a recirculação de 5 L do efluente pelo reator fotoquímico,

sem a adição de oxidantes auxiliares. A amostra permaneceu sob irradiação por um período de 5 horas, entretanto, os resultados mostraram que não houve degradação da matéria orgânica presente, nem redução na cor do efluente. O pH se manteve inalterado durante a reação.

Tratamento com H₂O₂

Inicialmente, o oxidante foi adicionado na proporção de $C_{\text{COD}}:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:6$, ou seja, em torno de 280 mg.L^{-1} . Durante a reação foram feitas adições de peróxido de hidrogênio a cada hora, totalizando 840 mg.L^{-1} do oxidante para um período de reação de 4 horas. O ensaio foi realizado utilizando 1 L do efluente, o qual foi submetido à agitação contínua e os resultados mostraram que não houve degradação da matéria orgânica presente, nem redução na cor do efluente. O pH se manteve inalterado durante a reação.

Tratamento com o reagente de Fenton

Partindo do efluente testado no item anterior, contendo aproximadamente 800 mg.L^{-1} de peróxido de hidrogênio, a amostra foi acidificada com ácido sulfúrico até pH 3 e foram adicionados os oxidantes auxiliares H₂O₂ e Fe²⁺. A concentração de peróxido de hidrogênio totalizou 1.120 mg.L^{-1} e a concentração de íons Fe²⁺ foi de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$. Estes oxidantes foram adicionados no início da reação e o efluente permaneceu sob agitação durante todo o tempo da reação. Os resultados mostraram que o pH se manteve inalterado durante a reação, não houve degradação da matéria orgânica presente e nem redução na cor do efluente.

Tratamento com H₂O₂/UV

Foi realizado um ensaio no qual este oxidante foi adicionado no início do ensaio numa concentração de 280 mg.L^{-1} e depois de forma intermitente durante toda a reação, totalizando 700 mg.L^{-1} e a degradação obtida foi de 90% num intervalo de 5 horas de ensaio. Entretanto, 75 % da remoção de carbono e a diminuição da cor ocorreu na primeira hora, permitindo que o efluente ficasse translúcido. A foto da FIG. 8.7 ilustra a solução bruta e após o tratamento fotocatalítico.



FIGURA 8.7 – Foto da amostra bruta (esquerda) e após o tratamento fotocatalítico (direita)

8.6.3 - Estimativa dos insumos envolvidos no processo

Os insumos necessários e o custo do processo vai depender do objetivo do tratamento:

Etapa 1 - Redução de cor e de 75 % da carga orgânica

A redução na cor do efluente em questão e a redução de 75 % da carga orgânica foi verificada na primeira hora de exposição na presença de 280 mg.L^{-1} de H_2O_2

Volume de peróxido de hidrogênio (50 %) = 0,5 L por m^3 de efluente

Remoção fotoquímica de COD = 36 mg.L^{-1} a um consumo de 65 Wh.

Consumo por ordem: $0,55 \text{ kg.C.m}^{-3}.\text{kW}^{-1}.\text{h}^{-1}$

Etapa 2 - Redução de 90 % da carga orgânica

A redução de 90 % da carga orgânica ocorreu durante 5 horas de irradiação na presença de 700 mg.L^{-1} de H_2O_2 .

Volume de peróxido de hidrogênio (50 %) = 1,3 L por m^3 de efluente

Remoção fotoquímica de COD = $43,1 \text{ mg.L}^{-1}$ a um consumo de 325 Wh.

Consumo por ordem: $0,13 \text{ kg.C.m}^{-3}.\text{kW}^{-1}.\text{h}^{-1}$

8.6.4 - Conclusões

Diante dos resultados apresentados, pode-se notar que o processo combinado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou um resultado adequado para a tratabilidade do efluente em questão. Entretanto, de acordo com o objetivo do tratamento, este processo pode ser dividido em etapas, as quais envolvem diferentes custos:

- 1 - Tratamento físico-químico com filtração do efluente, com o objetivo de retirar partículas em suspensão, que podem diminuir a eficiência do processo de tratamento;
- 2 - Tratamento oxidativo avançado utilizando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ de acordo com o objetivo do tratamento, como foi descrito no item anterior.

8.7 – Estudo de caso 7

8.7.1 - Caracterização do efluente

O efluente em questão é proveniente da lavagem de couro após passar por um processo de tingimento e tem como características principais pH 5 e $C_{\text{COD}} = 2.035 \text{ mg C.L}^{-1}$. Além disso, possui um odor muito forte, cor cinza elevada e presença de BTX, resultantes da utilização de solventes neste processo.

8.7.2 - Ensaios de tratabilidade

Como um dos objetivos do ensaio de tratabilidade foi verificar a destruição de BTX, o efluente foi inicialmente enriquecido com esses compostos, de forma a conter aproximadamente 2 mg.L^{-1} de cada um deles.

Em seguida o efluente foi submetido a três diferentes ensaios utilizando POA que combinam H_2O_2 , Fenton e UV. Para monitorar a degradação dos compostos orgânicos dissolvidos presentes, amostras foram retiradas em intervalos regulares de tempo para análise de COD e BTX. Mediu-se também o pH das amostras.

Tratamento com H_2O_2

Neste ensaio avaliou-se a contribuição do peróxido de hidrogênio na degradação dos compostos orgânicos dissolvidos e na redução de BTX presentes. Um volume de 250 ml do efluente foi mantido sob agitação, sem a presença de luz, com 300 mg.L^{-1} de H_2O_2 . Amostras foram retiradas para análise de COD, BTX e pH e os resultados podem ser vistos na TAB. 8.15.

Tratamento com o reagente de Fenton

Neste experimento foi avaliado o processo Fenton, utilizando como oxidantes o peróxido de hidrogênio e o sulfato ferroso amoniacal. Inicialmente, 250 mL do efluente em questão foi acidificado com ácido sulfúrico até pH 3. Em seguida foram adicionados os oxidantes nas seguintes concentrações: $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 300 \text{ mg.L}^{-1}$ e $C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. Da mesma forma que no ensaio anterior, a amostra permaneceu sob agitação, sem a presença de luz. Amostras foram retiradas para análise de COD, BTX e pH e os resultados são apresentados na TAB. 8.15, onde são expressas as reduções na concentração de BTX e de COD para os dois diferentes ensaios mencionados anteriormente, com 6 horas de agitação.

TABELA 8.15 - Redução na concentração de BTX e COD para amostras submetidas a ensaios utilizando H_2O_2 e Fenton

Processo	Conc.inicial (mg.L ⁻¹)			
	Benzeno	Tolueno	Xileno	COD
	0,2	2,8	1,3	2.035
Processo	Redução na concentração (%)			
	Benzeno	Tolueno	Xileno	COD
H₂O₂	77	79	70	8
Fenton	86	90	79	16

Pela TAB. 8.15 nota-se que, para ambos os processos utilizados, houve uma diminuição na concentração de BTX, sendo que esta redução foi ligeiramente maior para o processo utilizando Fenton do que para o outro, utilizando somente peróxido de hidrogênio. Além disso, percebe-se uma diminuição na carga orgânica do sobrenadante, possivelmente causada por dois fatores: o primeiro relacionado à formação dos flocos, com a consequente decantação e o segundo, referente à degradação causada pelos oxidantes.

A foto da FIG. 8.8 ilustra respectivamente, da esquerda para a direita, uma amostra sem tratamento, uma tratada com foto-Fenton e outra com H_2O_2 .

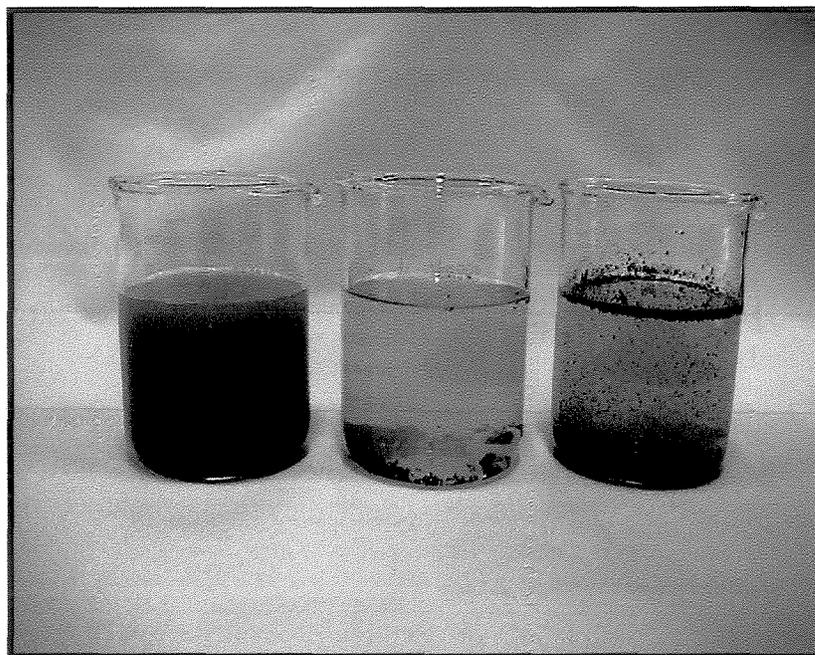


FIGURA 8.8 – Foto da amostra bruta, amostra tratada com o reagente de Fenton e com H_2O_2 , respectivamente, da esquerda para a direita.

Pode-se notar pela foto da FIG. 8.8 que a adição, tanto do peróxido de hidrogênio sozinho quanto com íons Fe^{2+} provoca uma mudança na característica do efluente. Assim que os oxidantes são adicionados à solução, começam a ser formados flocos cinzas e a solução vai tornando-se mais clara. Para a amostra utilizando Fenton este comportamento foi mais acentuado comparado à amostra com H_2O_2 , resultando flocos com menor repulsão, que ficam maiores, mais pesados e decantam mais facilmente.

Esses ensaios foram importantes para que se percebesse o comportamento do efluente diante da presença desses oxidantes. Como um segundo passo foi avaliado o uso conjunto de radiação ultravioleta e uma maior concentração dos oxidantes.

Tratamento com foto-Fenton

Para este ensaio utilizou-se um volume de solução de 5 L, em recirculação no reator

descrito anteriormente. Da mesma forma que nos ensaios anteriores, o efluente foi acidificado, os oxidantes foram adicionados e amostras foram retiradas para análise de COD, BTX e pH.

Inicialmente o efluente foi recirculado durante 1 hora com a luz apagada, sendo retirada então uma amostra. Em seguida a luz foi acesa e amostras foram retiradas após 1 e 3 horas de ensaio, podendo os resultados serem vistos na TAB. 8.16, que expressa a redução na concentração de BTX e de COD.

TABELA 8.16 - Redução na concentração de BTX e COD para amostras submetidas ao ensaio com foto-Fenton

	Redução na concentração (%)			
	Benzeno	Tolueno	Xileno	COD
1 h - sem luz	73	90	86	11
1 h - com luz	79	97	95	22
3 h - com luz	85	98	97	22
35 h - com luz	-	-	-	90

Pode-se notar pelos resultados apresentados na TAB. 8.16 que os compostos benzeno, tolueno e xileno são rapidamente destruídos, mesmo na ausência de luz. O restante dos compostos orgânicos dissolvidos são degradados em função do tempo de irradiação UV e da presença de H₂O₂. O efluente continuou a ser recirculado e depois de 35 horas apresentou redução de 90 % no valor de COD. A foto da FIG. 8.9 ilustra o efluente bruto e a solução resultante do ensaio com foto-Fenton, onde pode-se perceber que a mesma ficou translúcida. A foto da FIG. 8.10 ilustra o sólido formado durante o processo.

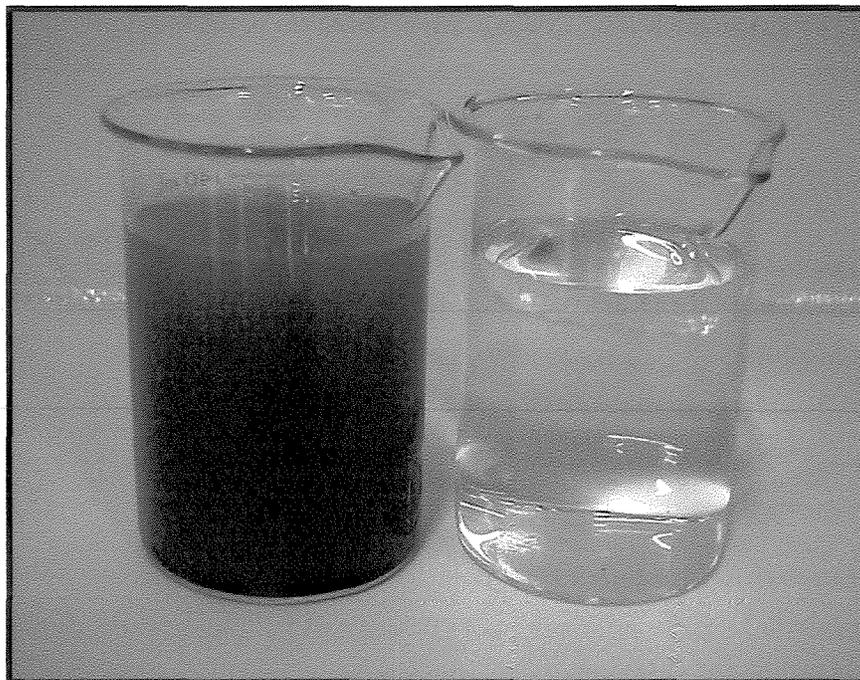


FIGURA 8.9 – Foto da amostra bruta (esquerda) e tratada com Foto-Fenton (direita)



FIGURA 8.10 – Foto do sólido formado durante o processo.

8.7.3 - Estimativa dos insumos envolvidos no processo

O tratamento foto-oxidativo do efluente em questão envolve os seguintes custos:

Acidificação do efluente

Volume de H_2SO_4 gasto = 200 mL H_2SO_4 por m^3 de efluente

Densidade do H_2SO_4 = 1,835 g.mL^{-1}

Massa de H_2SO_4 gasta = 367 g H_2SO_4 por m^3 de efluente

Tratamento com foto-Fenton

Massa de Fe (II) (como sulfato a 20 % ativo) = 2 g por m^3 de efluente

Volume de peróxido de hidrogênio (50%) = 1,8 L por m^3 de efluente

Remoção fotoquímica de COD = 1.800 mg.L^{-1} a um consumo de 2.275 Wh

Massa de sólido formado = 879 g por m^3 de efluente

Consumo por ordem: 0,790 $\text{kg C.m}^{-3}.\text{kW}^{-1}.\text{h}^{-1}$

8.7.4 – Conclusões

De acordo com os resultados apresentados, nota-se que este efluente pode ser tratado com sucesso pelo processo foto-Fenton, que além de provocar a coagulação de parte dos compostos presentes, formando uma borra, ainda reduz a concentração de BTX e de COD. A escolha de todo o processo descrito abaixo ou de apenas algumas de suas etapas também é possível, visto que o tratamento depende do objetivo em questão. Algumas delas são opcionais e sua escolha pode significar uma etapa adicional ao processo, aumentando seu custo.

Tratamento químico com adição de 1.000 mg.L^{-1} de H_2O_2 e de 0,3 mg.L^{-1} de Fe^{2+} sob agitação (opcional);

Tratamento físico-químico com separação entre o sólido formado e o sobrenadante, através de decantação/filtração, com o objetivo de retirar partículas em suspensão, que podem diminuir a eficiência do processo de tratamento (opcional);

Tratamento oxidativo avançado utilizando o processo foto-Fenton, com concentração de 1.000 mg.L^{-1} de H_2O_2 e $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ de Fe^{2+} , com redução de aproximadamente 90% no valor de COD e redução total de BTX e cor.

OBS.: Em relação ao processo descrito acima, nota-se que, embora a degradação tenha alcançado 90 %, o tempo envolvido ainda foi muito grande (35 horas). Como uma alternativa, pode-se estudar a melhor concentração de peróxido de hidrogênio necessária para degradar este efluente no menor tempo possível, o que acarreta grande economia energética

8.8 – Estudo de caso 8

8.8.1 - Caracterização do efluente

O efluente em questão é proveniente de um cortume, com as seguintes características: pH 4, $C_{\text{COD}} = 5.915 \text{ mgC.L}^{-1}$, [Benzeno] = $205 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, [Tolueno] = 46 mg.L^{-1} , [Xileno] = $325 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, além de um odor muito forte e coloração verde-escura.

8.8.2 - Ensaio de tratabilidade

Inicialmente foi feita uma filtração, visando retirar os particulados presentes. O resíduo da filtração foi um material viscoso verde-escuro, mas isso não causou diminuição na cor presente na amostra. Em seguida, o efluente foi submetido ao ensaio fotocatalítico, que combina

H_2O_2 , Fe^{2+} e UV. Neste ensaio avaliou-se a degradação dos compostos orgânicos dissolvidos através da análise de COD e de BTX. Mediu-se também o pH das amostras.

O efluente foi acidificado com H_2SO_4 até pH 3 e, em seguida, os oxidantes foram adicionados e a amostra permaneceu em recirculação no reator fotoquímico descrito anteriormente. A adição de H_2O_2 foi feita no início e também durante todo o processo totalizando 48.000 mg.L^{-1} e a adição de Fe^{2+} somente no início, numa concentração de 8 mg.L^{-1} . O efluente foi recirculado durante meia hora com a luz apagada, sendo retirada então uma amostra. Em seguida a fonte luminosa foi acesa e amostras foram retiradas após 1 e 3 horas de ensaio para análise de COD e BTX, cujos resultados podem ser vistos na TAB. 8.17.

TABELA 8.17 – Redução na concentração de BTX e COD para amostras submetidas ao ensaio com foto-Fenton

	Benzeno	Tolueno	Xileno	COD
Conc.inicial	205 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	46.000 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	325 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	5.915 mg.L^{-1}
	Degradação (%)			
Tempo (horas)	Benzeno	Tolueno	Xileno	COD
0,5 - sem luz	62	96	46	8,5
2	88	99	91	21,4
4	94	99	94	31,2
6	100	100	100	46,1
24				77,7
48				85,8
72				95,4

A TAB. 8.17 mostra que os compostos benzeno, tolueno e xileno são rapidamente destruídos, mesmo na ausência de luz. O restante dos compostos orgânicos dissolvidos são degradados em função do tempo de irradiação e da presença de H_2O_2 . Isso permite que o processo de tratamento seja dividido em dois, de acordo com a necessidade: redução de BTX e

redução na carga orgânica.

Em relação à redução de BTX, observa-se que ela ocorre rapidamente, à medida que se adicionam os oxidantes e a recirculação é iniciada. Isso pode ser uma evidência de que esses compostos sejam mineralizados quase que instantaneamente, mas não pode ser deixada de lado a hipótese de que uma parte desses compostos sejam simplesmente transferidos da fase aquosa para a atmosfera.

Em relação à redução na carga orgânica, observa-se que ela ocorre de forma contínua e é dependente do tempo de exposição à irradiação UV e da concentração de peróxido de hidrogênio. A quantificação do oxidante no sistema reacional mostra que o mesmo é totalmente consumido durante a reação e sua adição intermitente é fundamental para uma melhor eficiência do processo.

Cabe acrescentar que, mesmo a carga orgânica tendo sido quase que totalmente degradada, a solução final continuou com cor elevada.

8.8.3 - Estimativa dos insumos envolvidos no processo

O tratamento foto-oxidativo do efluente em questão envolve os seguintes custos, dependendo do objetivo:

Acidificação do efluente

Volume de H_2SO_4 gasto = 150 mL H_2SO_4 por m^3 de efluente

Densidade do H_2SO_4 = 1,835 g.mL⁻¹

Massa de H_2SO_4 gasta = 275 g H_2SO_4 por m^3 de efluente

Redução total de BTX e parcial da carga orgânica (46%) utilizando o processo foto-Fenton, com concentração de 24.000 mg.L⁻¹ de H_2O_2 e 8 mg.L⁻¹ de Fe^{2+}

Massa de Fe (II) (como sulfato a 20% ativo) = 56 g por m³ de efluente

Volume de peróxido de hidrogênio (50%) = 43 L por m³ de efluente

Remoção fotoquímica de COD = 2.700 mg.L⁻¹ a um consumo de 390 Wh (6 h de irradiação)

Consumo por ordem: 6,9 kg C.m⁻³.kW⁻¹.h⁻¹

Redução total de BTX e da carga orgânica utilizando o processo foto-Fenton, com concentração de 48.000 mg.L⁻¹ de H₂O₂ e 8 mg.L⁻¹ de Fe²⁺

Massa de Fe (II) (como sulfato a 20% ativo) = 56 g por m³ de efluente

Volume de peróxido de hidrogênio (50%) = 86 L por m³ de efluente

Remoção fotoquímica de COD = 5.600 mg.L⁻¹ a um consumo de 4.680 Wh (72 h de irradiação)

Consumo por ordem: 1,19 kg C.m⁻³.kW⁻¹.h⁻¹

8.8.4 – Conclusões

O processo de tratamento envolvendo o reagente de Fenton em conjunto com irradiação UV se mostrou eficiente na degradação dos compostos orgânicos dissolvidos e de BTX. De acordo com o que foi mencionado acima, o tratamento deste efluente pode ser dividido em dois, conforme a necessidade de simplesmente reduzir a concentração de BTX ou de reduzir também a carga orgânica. Além disso, pode ser previsto uma filtração do efluente, em ambos os casos, com o objetivo de retirar partículas em suspensão, que podem diminuir a eficiência do processo de tratamento.

Em relação ao processo descrito acima, nota-se que, embora a degradação tenha alcançado 95 %, o tempo envolvido foi grande (72 horas). Como uma alternativa, pode-se estudar a melhor concentração de peróxido de hidrogênio necessária para degradar este efluente no menor tempo possível, o que acarreta grande economia energética.

Capítulo 9
Referências
Bibliográficas

9 – Referências Bibliográficas

- ADAMS, C.D.; FUSCO, W.; KANZELMEYER, T. **Ozone, hydrogen peroxide/ozone and UV/ozone treatment of chromium-and copper-complex dyes: decolorization and metal release.** *Ozone Sci. Eng.*, v. 17, p. 149-162, 1995.
- ADAMS, C.D.; KUZHIKANNIL, J.J. **Effects of UV/H₂O₂ preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 2, p. 668 – 672, 2000.
- ALAM, M.Z.B.; OTAKI, M.; FURUMAI, H.; OHGAKI, S. **Direct and indirect inactivation of microcystis aeruginosa by UV-radiation.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 1008 – 1014, 2001.
- ALBERICI, R.M. **Destrução de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea.** Campinas, 1996, 112 p. (Tese de Doutorado em Química Analítica): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1996.
- AL-EKABI, H.; SERPONE, N. **Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix.** *J. Phys. Chem.*, v. 92, n. 20, p. 5726-5731, 1988.
- ALEMANY, L.J.; BAÑARES, M.A.; PARDO, E.; MARTIN, F.; GALAN-FERERES, M.; BLASCO, J.M. **Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts.** *J. Adv. Oxid. Technol.*, v. 3, n. 2, p. 155 – 161, 1998.
- ALLEMANE, H.; DELOUANE, B.; PAILLARD, H.; LEGUBE, B. **Comparative efficiency of three systems (O₃, O₃/H₂O₂ and O₃/TiO₂) for the oxidation of natural organic matter in water.** *Ozone Sci. Eng.*, v. 15, p. 419 - 432, 1993.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery.** *Catal. Today*, v. 53, p. 51 - 59, 1999.

- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R.; SANCHIRICO, R. **Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 2, p. 620 – 628, 2000.
- AOT HANDBOOK. **Advanced Oxidation Technologies**, Calgon Carbon Corporation, v. 1, n. 1, 1996.
- ARAÑA, J.; RENDÓN, E.T.; RODRÍGUEZ, J.M.D.; HERRERA-MELIÁN, J.A.; DÍAZ, O.G.; PEÑA, J.P. **Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR.** *Chemosphere*, v. 44, p. 1017 – 1023, 2001.
- ARAÚJO, R.N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e Foto-Fenton. Aplicação em efluentes têxteis.** Campinas, 2002, 135 p. (Tese de Mestrado em Saneamento e Ambiente): Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2002.
- ARMON, R.; LAOT, N.; NARKIS, N.; NEEMAN, I. **Photocatalytic inactivation of different bacteria and bacteriophages in drinking water at different TiO₂ concentration with or without exposure to O₂.** *J. Adv. Oxid. Technol.*, v. 3, n. 2, p. 145 – 150, 1998.
- BALANOSKY, E.; HERRERA, F.; LOPEZ, A.; KIWI, J. **Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 2, p. 582 – 596, 2000.
- BELTRÁN, F.J.; GARCÍA-ARAYA, J.F.; ACEDO, B. **Advanced oxidation of atrazine in water – II. Ozonation combined with ultraviolet radiation.** *Wat. Res.*, v. 28, n. 10, p. 2165-2174, 1994.
- BELTRÁN, F.J.; OVEJERO, G.; GARCÍA-ARAYA, J.F.; RIVAS, J. **Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, n. 5, p. 1607-1615, 1995.
- BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J.R.; PERES, J.A. **Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 1077 - 1085, 2001.(a)
- BELTRAN-HEREDIA, J.; TORREGROSA, J.; DOMINGUEZ, J.R.; PERES, J.A. **Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation processes.** *Chemosphere*, v. 42, p. 351 – 359, 2001(b).
- BENITEZ, F.J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GONZALES, T. **Degradation by ozone and UV radiation of the herbicide cyanazine.** *Ozone Sci. Eng.*, v. 16, p. 213 – 234, 1994.

- BERGER, P.; LEITNER, N.K.V.; DORÉ, M.; LEGUBE, B. **Ozone and hydroxyl radicals induced oxidation of glycine.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 2, p. 433 – 441, 1999.
- BESCHKOV, V.; BARDARSKA, G.; GULYAS, H.; SEKOULOV, I. **Degradation of triethylene glycol dimethyl ether by ozonation combined with UV irradiation or hydrogen peroxide addition.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 36, n. 2-3, p. 131-138, 1997.
- BOLTON, J.R. **Calculation of ultraviolet fluence rate distributions in an annular reactor: significance of refraction and reflection.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 13, p. 3315 – 3324, 2000.
- BOLTON, J.R.; BIRCHER, K.G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C.A. **Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes.** *J. Adv. Oxid. Technol.*, v. 1, n. 1, p. 13-17, 1996.
- BOLTON, J.R.; VALLADARES, J.E.; ZANIN, J.P.; COOPER, W.J.; NICKELSEN, M. G.; KAJDI, D.C.; WAITE, T.D.; KURUEZ, C.N. **Figures-of-merit for Advanced Oxidation Technologies: a comparison of homogeneous UV/H₂O₂, heterogeneous UV/TiO₂ and electron beam processes.** *J. Adv. Oxid. Technol.*, v. 3, n. 2, p. 174 – 181, 1998.
- BONEZ, M.A.; BRUNING, H.; RULKENS, W.H.; SUDHÖLTER, E.J.R.; HARMSSEN, G. H.; BIJSTERBOSCH, J.W. **Kinetic and mechanistic aspects of the oxidation of chlorophenols by ozone.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 65 - 72, 1997.
- BOSE, P.; GLAZE, W.H; MADDOX, D.S. **Degradation of RDX by various advanced oxidation processes: I. Reaction rates.** *Wat. Res.*, v. 32, n. 4, p. 997-1004, 1998.
- BRASIL. Portaria nº 1469, de 29 de Dezembro de 2000 – Ministério da Saúde – **Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências.**
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 020, de 18 de Junho de 1986 – **Estabelece a classificação das águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional e a balneabilidade**
- CAMEL, V.; BERMOND, A. **The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment.** *Wat. Res.*, v. 32, n. 11, p. 3208 – 3222, 1998.
- CANELA, M.C. **Identificação e destruição fotocatalítica em fase gasosa de compostos causadores de odor em efluentes.** Campinas, 1999, 138 p. (Tese de Doutorado em Química Analítica): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1999.

- CARR, S.A.; BAIRD, R.B. **Mineralization as a mechanism for TOC removal: study of ozone / ozone – peroxide oxidation using FT-IR.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 16, p. 4036 – 4048, 2000.
- CATER, S.R.; STEFAN, M. I.; BOLTON, J.R.; SAFARZADEH-AMIRI, A. **UV/H₂O₂ treatment of methyl terc-butyl ether in contaminated waters.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 659 - 662, 2000.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; PRADO, J.; ESPLUGAS, S. **Tratamiento de aguas y aguas residuales mediante utilización de procesos de oxidación avanzada.** *Química & Industria*, n. 1/2, p. 28-32, 1996.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. **Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 1047 - 1051, 2001.
- CHANG, H.T.; WU, N.-M.; ZHU, F. **A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 2, p. 407 - 416, 2000.
- CHEN, J.; RULKENS, W.H.; BRUNING, H. **Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters.** *Wat. Sci. Tech.* v. 35, n. 4, p. 231 – 238, 1997.
- CHEN, J.; OLLIS, D.F.; RULKENS, W.H.; BRUNING, H. **Kinetic processes of photocatalytic mineralization of alcohols on metallized titanium dioxide.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 5, p. 1173 – 1180, 1999.
- CRITTENDEN, J.C.; HU, S.; HAND, D.W.; GREEN, S.A. **A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 10, p. 2315 – 2328, 1999.
- DENG, N.; LUO, F.; WU, F.; XIAO, M.; WU, X. **Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe⁰ system.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 8, p. 2408 – 2411, 2000.
- DENIS, M.; MINON, G.; MASSCHELEIN, W.J. **Experimental evidence of gas-liquid boundary controlled reactions in UV-ozone systems.** *Ozone Sci. Eng.*, v. 14, p. 215 – 230, 1992.
- DIONYSIOS, D.D.; BALASUBRAMANIAN, G.; SUIDAN, M.T.; KHODADOUST, A. P.; BAUDIN, I.; LAINÉ, J.-M. **Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 11, p. 2927 – 2940, 2000.
- DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I. **Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.** In: CYTED. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, 2001.

- DONAIRE, P.P.R. **Desinfecção de águas utilizando radiação ultravioleta e fotocatalise heterogênea**. Campinas, 2001, 130 p. (Tese de Mestrado em Saneamento e Ambiente): Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 2001.
- DRIJVERS, D.; LANGENHOVE, H.V.; BECKERS, M. **Decomposition of phenol and trichloroethylene by the ultrasound/H₂O₂/CuO process**. *Wat. Res.*, v. 33, n. 5, p. 1187-1194, 1999.
- EPA HANDBOOK. **Advanced Photochemical Oxidation Processes**. EPA/625/R-98/004. United States Environmental Protection agency, Washington, DC, 1998.
- ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation**. *Wat. Res.*, v. 36, p. 1034 – 1042, 2002.
- FACILE, N.; BARBEAU, B.; PRÉVOST, M.; KOUDJONOU, B. **Evaluating bacterial aerobic spores as a surrogate for giardia and cryptosporidium inactivation by ozone**. *Wat. Res.*, v. 34, n. 12, p. 3238 – 3246, 2000.
- FEITZ, A.J.; BOYDEN, B.H.; WAITE, T.D. **Evaluation of two solar pilot scale fixed-bed photocatalytic reactors**. *Wat. Res.*, v. 34, n. 16, p. 3927 – 3932, 2000.
- FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das Operações Unitárias**. Editora Guanabara Dois S.A. Rio de Janeiro – RJ, 1982
- FREIRE, R.S. **Efluente de indústria papeleira: Processos alternativos de remediação e emprego de novas metodologias eletroanalíticas para determinação de compostos fenólicos**. Campinas, 2002, 194 p. (Tese de Doutorado em Química Analítica): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 2002.
- FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. *Quím. Nova*, v. 23, n. 4, p. 504 – 511, 2000.
- GÁLVEZ, J.B.; RODRÍGUEZ, S.M., GASCA, C.A.E.; BANDALA, E.R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte**. In: CYTED. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea**, 2001.
- GHISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando Reagente de Fenton**. Campinas, 2001, 101 p. (Tese de Mestrado em Química Analítica): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 2001.

- GRACIA, R.; CORTES, S.; SARASA, J.; ORMAD, P.; OVELLEIRO, J.L. **TiO₂ – catalysed ozonation of raw Ebro river water.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 5, p. 1525 – 1532, 2000.
- GUWY, A.J.; FARLEY, L.A.; CUNNAH, P.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D.L.; CHASE, M.; BUCKLAND, H. **An automated instrument for monitoring oxygen demand in polluted waters.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 14, p. 3142 – 3148, 1999.
- HERRERA-MELIÁN, J.A.; RENDÓN, E.T.; RODRÍGUEZ, J.M.D.; SUÁREZ, A.V.; CAMPO, C.V.; PEÑA, J.P.; MESA, J.A. **Incidence of pretreatment by potassium permanganate on hazardous laboratory wastes photodegradability.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 16, p. 3967-3976, 2000.
- HIGARASHI, M.M. **Processos oxidativos avançados aplicados à remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas.** Campinas, 1999, 77 p. (Tese de Doutorado em Química Analítica): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1999.
- HO, T.-F.L.; BOLTON, J.R. **Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution.** *Wat. Res.*, v. 32, n. 2, p. 489 – 497, 1998.
- HÖFL, C.; SIGL, G.; SPECHT, O.; WURDACK, I.; WABNER, D. **Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes: a comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 257-264, 1997.
- HOSTACHY, J.-C.; LENON, G.; PISICCHIO, J.-L.; COSTE, C.; LEGAY, C. **Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 2-3, p. 261-268, 1997.
- HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. **Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment.** *Waste Manag.*, v. 13, p. 361-377, 1993.
- HWANG, Y.; MATSUO, T.; HANAKI, K.; SUZUKI, N. **Removal of odorous compounds in wastewater by using activated carbon, ozonation and aerated biofilter.** *Wat. Res.*, v. 28, n. 11, p. 2309-2319, 1994.
- INCE, N.H. **“Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 4, p. 1080 – 1084, 1999.
- INCE, N.H.; APIKYAN, I.G. **Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 17, p. 4169 – 4176, 2000.

- IVANCED-TUMBAS, I.; DALMACIJA, B.; TAMAS, Z.; KARLOVIC, E. **Reuse of biologically regenerated activated carbon for phenol removal.** *Wat. Res.*, v. 32, n. 4, p. 1085-1094, 1998
- JARDIM, W.F. **Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa.** *Quím. Nova*, v. 21, n. 5, p. 671 – 673, 1998.
- JARDIM, W.F.; MORAES, S.G.; TAKIYAMA, M.M.K. **Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: toxicity of intermediates.** *Wat. Res.*, v. 31, n. 7, p. 1728 – 1732, 1997.
- KAGAYA, S.; SHIMIZU, K.; ARAF, R.; HASEGAWA, K. **Separation of titanium dioxide photocatalyst in its aqueous suspensions by coagulation with basic aluminium chloride.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 7, p. 1753 – 1755, 1999.
- KALLAS, J.; HUUSKONEN, M.; KAMENEV, S.; MUNTER, R.; VIROJA, A. **Ozonation and AOP parameter estimation from countercurrent film absorber data.** *Ozone Sci. Eng.*, v. 17, p. 527-550, 1995.
- KANG, J.-W.; PARK, H.-S.; WANG, R.-Y.; KOGA, M.; KADOKAMI, K.; KIM, H.-Y.; LEE, E.-T.; OH, S.-M. **Effect of ozonation for treatment of micropollutants present in drinking water source.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 36, n. 12, p. 299-307, 1997.
- KANG, Y.W.; CHO, M.-J.; HWANG, K.-Y. **Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 5, p. 1247 - 1251, 1999.
- KANG, Y.W.; HWANG, K.-Y. **Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 10, p. 2786 – 2790, 2000.
- KITIS, M.; ADAMS, C.D.; DAIGGER, G.T. **The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 11, p. 2561-2568, 1999
- KITIS, M.; ADAMS, C.D.; KUZHIKANNIL, J.; DAIGGER, G.T. **Effects of ozone/hydrogen peroxide pretreatment on aerobic biodegradability of nonionic surfactants and polypropylene glycol.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 2305 – 2310, 2000.
- KU, Y.; JUNG, I.-L. **Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 1, p. 135 - 142, 2001.
- KUNZ, A.; FREIRE, R.S.; ROHWEDDER, J.J.R.; DURAN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. **Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório.** *Quím. Nova*, v.22, n. 3, p. 425-428, 1999

- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** *Quím. Nova*, v. 25, n. 1, p. 78 – 82, 2002.
- KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N.; YOON, J. **Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 9, p. 2110 – 2118, 1999.
- LAI, M.S.; JENSEN, J.N.; WEBER, A.S. **Oxidation of simazine: ozone, ultraviolet, and combined ozone/ultraviolet oxidation.** *Wat. Environ. Res.*, v. 76, n. 3, p. 340-346, 1995.
- LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. **Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 11, p. 2511 – 2516, 1999.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. **Photochemical processes for water treatment.** *Chem. Rev.*, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.
- LEITNER, N.K.V.; BRAS, E.L.; FOUCAULT, E.; BOUSGARBIÈS, J.-L. **A new photochemical reactor design for the treatment of absorbing solutions.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 215 - 222, 1997.
- LIN, S. H.; LIN, C.M.; LEU, H.G. **Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 7, p. 1735 – 1741, 1999.
- LIN, C.-K.; TSAI, T.-Y.; LIU, J.-C.; CHEN, M.-C. **Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and BAC advanced treatment system.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 3, p. 699 - 704, 2001.
- MANSILLA, H.D.; YEBER, M.C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA, J. **Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.
- MASCOLO, G.; LOPEZ, A.; JAMES, H.; FIELDING, M. **By-products formation during degradation of isoproturon in aqueous solution. I: ozonation.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 7, p. 1695 – 1704, 2001.
- MATTHEWS, R.W. **Hydroxylation reactions induced by bear-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions.** *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, v. 80, p. 457-471, 1984.
- MAZZARINO, I.; PICCININI, P.; SPINELLI, L. **Degradation of organic pollutants in water by photochemical reactors.** *Catal.Today*, v. 48, p. 315 – 321, 1999.
- MIRÓ, C.; ALEJANDRE, A.; FORTUNY, A.; BENGUA, C.; FONT, J.; FABREGAT, A. **Aqueous phase catalytic oxidation of phenol in a trickle bed reactor: effect of the pH.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 4, p. 1005 – 1013, 1999.

- MOKRINI, A.; OUSSE, D.; ESPLUGAS, S. **Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 95-102, 1997.
- MORAES, S.G. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis.** Campinas, 1999, 147 p. (Tese de Doutorado em Química Analítica): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1999.
- NIEMINSKI, E.; EVANS, D. **Pilot testing of trace metals removal with ozone at snowbird ski resort.** *Ozone Sci. Eng.*, v. 17, p. 297 – 309, 1995.
- NOGUEIRA, R.F.P. **Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO₂ e luz solar.** Campinas, 1995, 87 p. (Tese de Doutorado em Química Analítica): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1995.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. **Solar photodegradation of water contaminants using potassium ferrioxalate.** *J. Adv. Oxid. Technol.*, v. 4, n. 2, p. 223 – 226, 1999.
- OELLER, H.-J.; DEMEL, I.; WEINBERGER, G. **Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactor stages.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 2-3, p. 269-276, 1997.
- OKAMOTO, K.-I.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; TANAKA, M.; ITAYA, A. **Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder.** *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 58, p. 2015-2022, 1985.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. **Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação Foto-Fenton.** *Quím. Nova*, v. 24, n. 2, p. 188-190, 2001.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. **Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 16, p. 3987 – 3992, 2001.
- PARKINSON A.; BARRY, M.J.; RODDICK, F.A.; HOBDDAY, M.D. **Preliminary toxicity assessment of water after treatment with UV-irradiation and UVC/H₂O₂.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 15, p. 3656 – 3664, 2001.
- PARMON, V.; EMELINE, A.V.; SERPONE, N. **Glossary of terms in photocatalysis and radiocatalysis.** *Intern. J. Photoenergy*, v. 4, p. 91 – 131, 2002.
- PERKOWSKI, J.; KOS, L.; LEDAKOWICZ, S. **Application of ozone in textile wastewater treatment.** *Ozone Sci. Eng.*, v. 18, p. 73-85, 1996.

- POZZO, R.L.; BALTANÁS, M.A.; CASSANO, A.E. **Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art.** *Catal. Today*, v.39, p. 219 – 231, 1997.
- PREIS, S.; KAMENEV, S.; KALLAS, J.; MUNTER, R. **Advanced oxidation processes against phenolic compounds in wastewater treatment.** *Ozone Sci. Eng.*, v. 17, p. 399-418, 1995.
- PREIS, S.; TARENTYEVA, Y.; ROZKOV, A. **Photocatalytic oxidation of phenolic compounds in wastewater from oil shale treatment.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 165-174, 1997.
- QIANG, Z.; CHANG, J.-H.; HUANG, C.-P. **Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions.** *Wat. Res.*, v. 36, p. 85 – 94, 2002.
- RIVAS, F.J.; BELTRÁN, F.J.; FRADES, J.; BUXEDA, P. **Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 2, p. 387 – 396, 2001.
- ROSA, C.R. **Utilização da fotocatalise heterogênea na destruição do cianeto: fase aquosa x gasosa.** Campinas, 1998, 89 p. (Tese de Mestrado em Saneamento e Ambiente): Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 1998.
- SAFARZADEH-AMIRI, A. **O₃/H₂O₂ treatment of methyl-terc butyl ether (MTBE) in contaminated waters.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 15, p. 3706 – 3714, 2001.
- SÁNCHEZ, B.; CARDONA, A.I.; PERAL, J.; LITTER, M.I. **Purificación de gases por fotocatalisis heterogênea: estado del arte.** In: CYTED. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogênea, 2001.**
- SCHICK, R.; STRASSER, I.; STABEL, H.-H. **Fluorometric determination of low concentrations of H₂O₂ in water: comparison with two other methods and application to environmental samples and drinking-water treatment.** *Wat. Res.*, v. 31, n. 6, p. 1371 – 1378, 1997.
- SCHULTE, P.; BAYER, A.; KUHN, F.; LUY, TH.; VOLKMER, M. **H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe⁺² processes for the oxidation of hazardous wastes.** *Ozone Sci. Eng.*, v. 17, p. 119-134, 1995.
- SCHRÖDER, H.F. **Characterization and monitoring of persistent toxic organics in the aquatic environment.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 38, n. 7, p. 151 – 158, 1998.
- SENOGLES, P.-J.; SCOTT, J.A.; SHAW, G.; STRATTON, H. **Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titanium dioxide and UV irradiation.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 5, p. 1245 - 1255, 2001.

- SERRANO, B.; LASA, H. **Photocatalytic degradation of water organic pollutants.** *J. Adv. Oxid. Technol.*, v. 4, n. 2, p. 153 – 158, 1999.
- SOBOTKA, J. **The efficiency of water treatment and disinfections by means of ultraviolet radiation.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 27, n. 3-4, p. 343-346, 1993.
- SPERLING, M.V. **Comparison among the most frequently used systems for wastewater treatment in developing countries.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 33, n. 3, p. 59-72, 1996.
- STALIKAS, C.D.; LUNAR, L.; RUBIO, S.; PEREZ-BENDITO, D. **Degradation of medical x-ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 16, p. 3845 - 3856, 2001.
- STEENSEN, M. **Chemical oxidation for the treatment of leachate - process comparison and results from full-scale plants.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 249-256, 1997.
- STEFAN, M.I.; MACK, J.; BOLTON, J.R. **Degradation pathways during the treatment of methyl terc-butyl ether by the UV/H₂O₂ process.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 650 – 658, 2000.
- SUN, B.; SATO, M.; CLEMENTS, J.S. **Oxidative processes occurring when pulsed high voltage discharges degrade phenol in aqueous solution.** *Environ. Sci. Technol.* v. 34, p. 509 – 513, 2000.
- SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S.N. **A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 9, p. 2129 – 2136, 2001.
- TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. **Photocatalytic degradation of commercial azo dyes.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.
- TEEL, A.L.; WARBERG, C.R.; ATKINSON, D.A.; WATTS, R.J. **Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 977 – 984, 2001.
- TEIXEIRA, C.P.A.B. **Destruição de compostos orgânicos potencialmente tóxicos utilizando fotocatalise heterogênea.** Campinas, 1997, 88 p. (Tese de Mestrado em Engenharia Civil): Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, UNICAMP, 1997.
- TOFFANI, G.; RICHARD, Y. **Use of ozone for the treatment of a combined urban and industrial effluent: a case history.** *Ozone Sci. Eng.*, v. 17, p. 345 - 354, 1995.

- TRAPIDO, M.; HIRVONEN, A.; VERESSININA, Y.; HENTUNEN, J.; MUNTER, R. **Ozonation, ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols.** *Ozone Sci. Eng.*, v. 19, n.1, p. 75 – 96, 1997.
- TUSSEAU-VUILLEMIN, M.-H.; LAGARDE, F.; CHAUVIÈRE, C.; HÉDUIT, A. **Hydrogen peroxide (H₂O₂) as a source of dissolved oxygen in COD-degradation respirometric experiments.** *Wat. Res.*, v. 36, p. 793 – 798, 2002.
- TZITZI, M.; VAYENAS, D.V.; LYBERATOS, G. **Pretreatment of textile industry wastewater with ozone.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 29, n. 9, p. 151-160, 1994.
- US PEROXIDE. **"Specializing in Hydrogen Peroxide for Environmental and Industrial Applications"**. Disponível em:<http://www.h2o2.com> Acesso em: 20/11/2001.
- VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, A.; ROHR, P.R.V. **The mean oxidation number of carbon (MOC) – a useful concept for describing oxidation processes.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 10, p. 2689 – 2702, 2000.
- WAGNER, M.; NICELL, J.A. **Treatment of a foul condensate from kraft pulping with horseradish peroxidase and hydrogen peroxide.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 2, p. 485 – 495, 2001.
- WANG, Y.; HONG, C.-S. **Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 9, p. 2031-2036, 1999.
- WEI, T.-Y.; WANG, Y.-Y.; WAN, C.-C. **Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 55, p. 115-126, 1990.
- WENZEL, A.; GAHR, A.; NIESSNER, R. **TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor.** *Wat. Res.*, v. 33, n. 4, p. 937 – 946, 1999.
- WOLFE, R.L. **Ultraviolet disinfection of potable water.** *Environ. Sci. Technol.*, v. 24, n. 6, p. 768-773, 1990.
- WU, C.; LIU, X.; WEI, D.; FAN, J.; WANG, L. **Photosonochemical degradation of phenol in water.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 16, p. 3927 – 3933, 2001.
- WU, J.; WANG, T. **Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 1093 – 1099, 2001.
- XI, W.; GEISSEN, S.-U. **Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 5, p. 1256 – 1262, 2001.

- YAMAZAKI, S.; MATSUNAGA, S.; HORI, K. **Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 4, p. 1022 - 1028, 2001.
- YATES, R.S.; STENSTROM, M.K. **Gravimetric sampling procedure for aqueous ozone concentrations.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 4, p. 1413 - 1416, 2000.
- YU, J.; SAVAGE, P.E. **Kinetics of catalytic supercritical water oxidation of phenol over TiO₂.** *Environ. Sci. Technol.* V. 34, p. 3191 – 3198, 2000.
- YUE, P.L. **Oxidation reactors for water and wastewater treatment.** *Wat. Sci. Tech.*, v. 35, n. 4, p. 189 – 196, 1997.
- ZHOU, H.; SMITH, D.W. **Process parameter development for ozonation of kraft pulp mill effluents.** *Wat. Sci. Tech.*, V.35, n. 2-3, p. 251-259, 1997.
- ZHU, W.; YANG, Z.; WANG, L. **Application of ferrous hydrogen peroxide for treatment of DSD-acid manufacturing process wastewater.** *Wat. Res.*, v. 35, n. 8, p. 2087-2091, 2001
- ZIOLLI, R.L. **Fotodegradação da fração de petróleo solúvel em águas de mar sob ação da luz solar.** Campinas, 1999, 89 p. (Tese de Doutorado em Química Analítica): Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1999.
- ZWIENER, C.; FRIMMEL, F.H. **Oxidative treatment of pharmaceuticals in water.** *Wat. Res.*, v. 34, n. 6, p. 1881 – 1885, 2000.

Abstract

Teixeira, Cláudia Poli de Almeida Barêa Teixeira. A comparative study of different Advanced Oxidative Processes. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2002, 153p. Thesis.

The degradation of phenol solutions was studied using AOP (Advanced Oxidation Processes) in the presence of TiO_2 , H_2O_2 , O_3 , Fenton's reagent and UV. Experimental tests were performed using a photochemical reactor Advantage 12 (Trojan) and the efficiency was monitored by DOC (dissolved Organic Carbon) analysis. It was observed that the use of one oxidant alone yielded low mineralization rates, the same observed for the vast majority of combined oxidants. The use of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ showed higher efficiency in the degradation of 100 mgC.L^{-1} phenol solutions in the ratio $C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{COD}} = 6/1$. Under this condition, values of EE/O between 23,5 and 34,7 kWh.m^{-3} and degradation rates between 188 and 299 mgC.h^{-1} were obtained. The recirculation flow rate used in the experiments control the reactor hydrodynamic and the quantum efficiency. Using this reactor, better results were obtained with 22 L.min^{-1} to the homogeneous systems and 8 L.min^{-1} to the heterogeneous systems. The utilization of batch systems using a total volume of 3 up to 10 times the volume of the reactor showed to be valid in terms to evaluate the treatability of the effluents, yielding similar results to the ones obtained under continuous flow. Experiments with different industrial effluents presented as Case Studies show that AOPs are an alternative viable option to wastewater treatment, specially when conventional alternatives showed poor performance, such as in the ones containing toxic compounds, recalcitrant, complex mixtures and/or very concentrated solutions.

Key-words: titanium dioxide, ozone, ultraviolet radiation, hydrogen peroxide.